

SÉRIE A, N° 1854

N° D'ORDRE :

2721

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**M. ANDRÉ GUINIER**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — LA DIFFRACTION DES RAYONS X AUX TRÈS PETITS  
ANGLES : APPLICATION A L'ÉTUDE DE PHÉNOMÈ-  
NES ULTRAMICROSCOPIQUES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1939** devant la Commission d'examen.

**24 FÉV. 1939**

MM. MAUGUIN..... *Président.*

BRUHAT..... } *Examineurs.*

E. DARMOIS..... }

---

**PARIS**

**MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS**

**LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE**

**120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN**

**1939**







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

SÉRIE A, N° 1854

N° D'ORDRE :

2721

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**M. ANDRÉ GUINIER**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — LA DIFFRACTION DES RAYONS X AUX TRÈS PETITS  
ANGLES : APPLICATION A L'ÉTUDE DE PHÉNOMÈ-  
NES ULTRAMICROSCOPIQUES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1939** devant la Commission d'examen.

24 FÉV. 1939

MM. MAUGUIN..... *Président.*

BRUHAT..... } *Examineurs.*

E. DARMOIS..... }

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

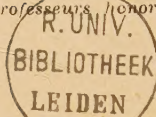
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.  
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE.  
A. FERNBACH.  
Emile PICARD.  
Léon BRILLOUIN.  
GUILLET.  
PÉCHARD.  
FREUNDLER.  
AUGER.

BLAISE.  
DANGEARD.  
LESPIEAU.  
MARCHIS.  
VESSIOT.  
PORTIER.  
MOLLARD.  
LAPICQUE.

G. BERTRAND.  
ABRAHAM.  
Ch. FABRY.  
Léon BERTRAND.  
WINTREBERT.  
DUBOSCO.  
BOHN.  
RABAUD.

## PROFESSEURS

|                              |                                                         |                              |                                                  |
|------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------|
| M. CAULLERY.....             | † Zoologie (Évolution des êtres organisés).             | H. BÉGHIN.....               | † Mécanique physique et expérimentale.           |
| Émile BOREL.....             | † Calcul des probabilités et Physique mathématique.     | FOCH.....                    | Mécanique expérimentale des fluides.             |
| Jean PERRIN.....             | † Chimie physique.                                      | PAUTHENIER.....              | Physique (P. C. B.).                             |
| E. CARTAN.....               | † Géométrie supérieure.                                 | De BROGLIE.....              | † Théories physiques.                            |
| A. COTTON.....               | † Recherches physiques.                                 | CHRÉTIEN.....                | Optique appliquée.                               |
| J. DRACH.....                | † Analyse supérieure et Algèbre supérieure.             | P. JOB.....                  | Chimie générale.                                 |
| Charles PÉREZ....            | † Zoologie.                                             | LABROUSTE.....               | Physique du Globe.                               |
| M. GUICHARD.....             | † Analyse et mesures chimiques.                         | PRENANT.....                 | † Anatomie et Histologie comparées.              |
| Paul MONTEL.....             | † Théorie des fonctions et Théorie des transformations. | VILLEY.....                  | Mécanique physique et expérimentale.             |
| L. BLARINGHEM..              | † Botanique.                                            | COMBES.....                  | † Physiologie végétale.                          |
| G. JULIA.....                | † Mécanique analytique et Mécanique céleste.            | GARNIER.....                 | † Mathématiques générales.                       |
| C. MAUGUIN.....              | † Minéralogie.                                          | PÉRÈS.....                   | Mécan. théor. des fluides.                       |
| A. MICHEL-LÉVY..             | † Pétrographie.                                         | HACKSPILL.....               | Chimie (P. C. B.).                               |
| H. BÉNARD.....               | † Mécanique expérimentale des fluides.                  | LAUGIER.....                 | † Physiologie générale.                          |
| A. DENJOY.....               | † Application de l'analyse à la Géométrie.              | TOUSSAINT.....               | Technique Aéronautique.                          |
| L. LUTAUD.....               | † Géographie physique et géologie dynamique.            | M. CURIE.....                | Physique (P. C. B.).                             |
| Eugène BLOCH....             | † Physique.                                             | G. RIBAUD.....               | † Hautes températures.                           |
| G. BRUHAT.....               | † Physique théorique et physique céleste.               | CHAZY.....                   | † Mécanique rationnelle.                         |
| E. DARMOIS.....              | † Enseignement de Physique.                             | GAULT.....                   | Chimie (P. C. B.).                               |
| A. DEBIERNE.....             | † Physique Générale et Radioactivité.                   | CROZE.....                   | Recherches physiques.                            |
| A. DUFOUR.....               | † Physique (P. C. B.).                                  | DUPONT.....                  | † Théories chimiques.                            |
| L. DUNOYER.....              | Optique appliquée.                                      | LANQUINE.....                | † Géologie structurale et géologie appliquée.    |
| A. GUILLIERMOND.             | † Botanique.                                            | VALIRON.....                 | Mathématiques générales.                         |
| M. JAVILLIER.....            | Chimie biologique.                                      | BARRABÉ.....                 | Géologie structurale et géologie appliquée.      |
| ROBERT-LÉVY....              | † Physiologie comparée.                                 | MILLOT.....                  | Biologie animale (P.C.B.).                       |
| F. PICARD.....               | Zoologie (Évolution des êtres organisés).               | F. PERRIN.....               | Théories physiques.                              |
| Henri VILLAT....             | † Mécanique des fluides et applications.                | VAVON.....                   | Chimie organique.                                |
| Ch. JACOB.....               | † Géologie.                                             | G. DARMOIS.....              | Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique |
| P. PASCAL.....               | † Chimie générale.                                      | CHATTON.....                 | † Biologie maritime.                             |
| M. FRÉCHET.....              | † Calcul différentiel et Calcul intégral.               | AUBEL.....                   | Chimie biologique.                               |
| E. ESCLANGON....             | † Astronomie.                                           | Jacques BOURCART.            | Géographie physique et géologie dynamique.       |
| M <sup>me</sup> RAMART-LUCAS | † Chimie organique.                                     | M <sup>me</sup> JOLIO-CURIE. | Physique générale et Radioactivité.              |
|                              |                                                         | PLANTEFOL.....               | Biologie végétale (P.C.B.).                      |
|                              |                                                         | CABANNES.....                | Enseignement de Physique                         |
|                              |                                                         | GRASSÉ.....                  | Biologie animale (P. C. B.).                     |
|                              |                                                         | PRÉVOST.....                 | Chimie (P. C. B.).                               |
|                              |                                                         | BOULIGAND.....               | Mathématiques.                                   |

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MES MAITRES

M. CH. MAUGUIN

Membre de l'Institut,  
Professeur à la Faculté des Sciences,

M. G. BRUHAT

Directeur-adjoint  
de l'Ecole Normale Supérieure.

*Hommage de ma profonde gratitude.*



A MES PARENTS

A MA FEMME



# LA DIFFRACTION DES RAYONS X AUX TRÈS PETITS ANGLES : APPLICATION A L'ÉTUDE DE PHÉNOMÈNES ULTRAMICROSCOPIQUES

Par M. ANDRÉ GUINIER

Agrégé-préparateur à l'École Normale Supérieure

## INTRODUCTION

Dans les expériences où l'on étudie la diffraction d'un pinceau de rayons X de longueur d'onde connue, on n'utilise pas, en général, une radiation strictement monochromatique. On profite simplement de la répartition de l'énergie rayonnée par l'anticathode qui émet, avec une grande intensité, les raies caractéristiques du métal dont elle est constituée, et d'autre part, un spectre continu d'intensité assez faible; et même l'on peut, à l'aide d'un filtre, absorber presque totalement l'une des raies,  $K\beta$ , sans affaiblir par trop la plus intense,  $K\alpha$ . Mais on ne supprime pas ainsi le spectre continu dont la présence dans le faisceau primaire complique le diagramme et peut même masquer le phénomène cherché.

Pour avoir une radiation pure, il faut utiliser un monochromateur : le faisceau issu du tube à rayons X rencontre un cristal sous un angle tel que la raie désirée soit réfléchie sélectivement et c'est le faisceau réfléchi qu'on fait diffracter

par l'échantillon. C'est la technique utilisée par Warren [1] et un certain nombre d'autres auteurs. Malheureusement, l'intensité du faisceau réfléchi est très faible, car la réflexion sélective ne se produit que dans un domaine angulaire très étroit. Aussi l'emploi d'un cristal plan monochromateur entraîne une telle augmentation du temps de pose que cette méthode n'a pu entrer dans la pratique courante.

Au contraire, le montage que nous allons décrire permet d'obtenir des diagrammes avec un rayonnement monochromatique dans des temps de pose plus courts que ceux que nécessite la méthode ordinaire. De plus, nous avons cherché à éliminer toute diffusion parasite, de façon à pouvoir, en prolongeant la pose, enregistrer des phénomènes d'intensité très faible.

En particulier, on peut étudier commodément la diffraction aux très petits angles, alors que, généralement, la partie centrale du diagramme est inutilisable. Cette étude et les conséquences qu'on en tire sur la structure d'un corps fera l'objet de la deuxième partie de ce travail. Enfin, dans la troisième partie, nous décrivons des diagrammes d'un type nouveau qui ne sont observables qu'avec un rayonnement monochromatique.

Ces premiers résultats laissent espérer que l'emploi généralisé de montages analogues rendra les méthodes de diffraction de rayons X d'un emploi plus rapide et plus commode, et les diagrammes ainsi obtenus pourront donner sur la structure de certains corps des aperçus nouveaux.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma profonde et respectueuse reconnaissance à M. Ch. Mauguin, membre de l'Institut, professeur de Minéralogie à la Sorbonne, qui a toujours suivi mon travail avec un intérêt très bienveillant et qui m'a souvent donné de précieux conseils. Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure, dont les directeurs, M. Abraham, puis M. E. Bloch m'ont donné de grandes facilités de travail.

Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de mes vifs remerciements. Je dois aussi remercier M. J. Laval, qui m'a fait profiter de son expérience pour la mise au point du monochromateur et enfin, MM. Calvet et Jacquet, car j'ai beaucoup usé de leurs connaissances en métallographie et ils ont bien voulu me préparer spécialement un grand nombre d'échantillons.

---

## PREMIÈRE PARTIE

### RÉALISATION DE DIAGRAMMES AVEC UN RAYONNEMENT MONOCHROMATIQUE.

#### CHAPITRE PREMIER

##### Le monochromateur.

1. Pour obtenir un faisceau monochromatique intense, Fankuchen [2] a taillé le cristal de telle sorte que le faisceau réfléchi ait une section plus petite que le faisceau incident, donc une intensité plus grande. Nous avons, dans le même but, utilisé un autre procédé, la courbure du cristal. En effet, les travaux de Johann [3], Mlle Cauchois [4] et Johansson [5], ont montré le gain énorme que l'on pouvait ainsi réaliser en spectroscopie. Aussi était-il indiqué d'employer un tel cristal comme monochromateur; mais le faisceau obtenu n'est plus parallèle, il est donc nécessaire pour utiliser toute l'énergie réfléchie, d'employer une chambre de diffraction spécialement adaptée.

Les divers montages de cristal courbé ont été étudiés surtout en vue de la spectroscopie, c'est-à-dire que l'on recherchait avant tout la finesse des raies. Ici, notre but n'est pas tout à fait le même : ce qui est essentiel, c'est, d'une part, l'intensité du faisceau émergent et, d'autre part, la pureté spectrale de celui-ci. Toutefois, dans les conditions où nous devons nous placer, la raie donnée par une simple lamelle

cristalline courbée ne serait pas assez fine. Aussi avons-nous employé la méthode plus perfectionnée de Johansson.

Avant de courber la lamelle cristalline, on la creuse de façon que sa face avant soit cylindrique et de rayon  $2R$ ; ensuite, on la courbe de façon que cette face devienne un

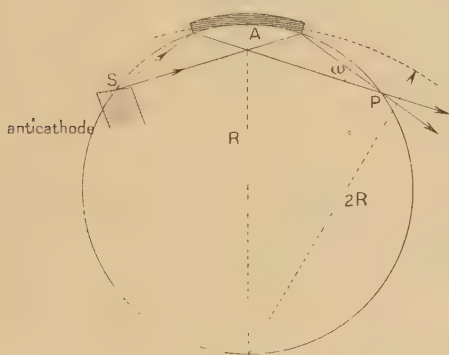


Fig. 1.

cylindre de rayon  $R$ . Les plans réticulaires sont alors des cylindres de rayon  $2R$  (fig. 1). On voit aisément que, si  $S$  est un point de ce cercle, tous les rayons issus de  $S$  rencontrent les plans réticulaires sous le même angle et qu'après réflexion ils convergent rigoureusement en  $P$ .

**2. Position à donner à la source.** — Le calcul montre que l'intensité totale réfléchie est proportionnelle à la brillance de la source (intensité émise par unité de surface) et en raison inverse du sinus de l'angle de l'anticathode avec le rayon moyen; il est évident que la surface utile est d'autant plus petite qu'on rapproche plus la source du point objet  $S$ . Nous devons donc placer l'anticathode précisément en  $S$ ; d'autre part, il est avantageux d'incliner la surface de l'anticathode sur le rayon moyen, mais pour un

angle trop faible les irrégularités de cette surface deviendraient nuisibles ; nous avons pris un angle voisin de  $6^\circ$ .

Si l'on a soin de réaliser un foyer très petit ( $1 \text{ mm}^2$  environ), on voit (fig. 1) que tout rayon issu du foyer placé en S fait avec les plans réticulaires qu'il rencontre un angle très voisin d'une même valeur, donc le faisceau réfléchi ne contient qu'une étroite bande de longueur d'onde ; ainsi, sans que l'appareil ne comporte aucune fente, on obtient un faisceau monochromatique convergent en P, la raie en P étant fine même pour des angles d'ouverture du faisceau de l'ordre de  $3^\circ$ .

C'est grâce à la *brillance du foyer du tube*, à sa *petite dimension* et au *réglage soigné de sa position* par rapport au cristal qu'on peut obtenir un faisceau monochromatique *très intense* et géométriquement *bien défini*.

**3. Choix du cristal et taille de la lame.** — Il faut que le cristal soit aussi parfait que possible et puisse supporter la courbure. Comme Johansson, nous avons choisi le quartz. D'autre part, les plans réticulaires utilisés doivent avoir un bon pouvoir réflecteur et un intervalle réticulaire assez petit pour que l'angle de Bragg soit assez grand, ce qui est avantageux à tous points de vue. D'après les travaux de Gibbs [6], nous avons choisi les plans  $10\bar{1}1$ , c'est-à-dire des plans parallèles à une face de la pyramide terminale du cristal (face P).

Nous verrons (chapitre II) que la distance du cristal au point de focalisation doit être approximativement le double du diamètre de la chambre de diffraction. Pour une chambre de 6 cm., cette distance doit être voisine de 12 cm., cette condition fixe le rayon de courbure de la lame pour une longueur d'onde donnée. Pour la raie  $\text{CuK}\alpha$ , l'angle de Bragg étant  $13^\circ 21'$ , nous avons pris  $2R = 50 \text{ cm.}$ , d'où  $AP = 11 \text{ cm. } 5$ .

Le quartz sous l'épaisseur de  $5/10$  de millimètre peut supporter cette courbure. La lamelle, de  $36 \times 18 \text{ mm.}$ ,

était taillée en forme de cylindre de 50 cm. de rayon et on l'appliquait sur une surface cylindrique de 25 cm. de rayon. Une fois le quartz en place, on a pu le garder plus de 2 ans sans qu'il soit besoin d'y toucher et sans que la qualité de l'image se soit modifiée.

Pour la raie  $\text{MoK}\alpha$ , nous avons pris  $R = 50 \text{ cm.}$  Mais dans ce cas la lamelle n'était pas entaillée et nous avons effectivement constaté que les résultats étaient moins bons qu'avec le montage de Johansson.

4. Le réglage. — L'angle de SA (fig. 1) avec le cristal ainsi que cette distance peuvent être déterminés par le calcul : mais le point A est mal défini par rapport au cristal. Aussi nous sommes-nous servi de la méthode suivante : nous retournons le monochromateur de façon à amener le foyer du tube aux environs de P et nous orientons le cristal de façon que la raie  $K\alpha$  se réfléchisse, réglage qu'on fait à l'écran fluorescent. Pour chercher d'une manière précise le point de focalisation des rayons réfléchis, une plaque est portée par un châssis qui permet deux mouvements, l'un parallèle à la plaque et l'autre perpendiculaire. On peut ainsi photographier sur la même plaque des coupes successives du faisceau. Après développement, on détermine la raie qui est la plus fine (doublet  $K\alpha_1, \alpha_2$  bien séparé) et on replace la plaque dans la position où le cliché avait été pris. Un index solide du monochromateur est alors amené au contact de cette raie. On a ainsi matérialisé par rapport au cristal la position du point S. Il suffit alors de retourner le cristal et, en enlevant la fenêtre du tube, on peut amener l'index à être en contact avec la tache cathodique, toujours facilement visible sur l'anticathode. Une fois le tube remis en marche, une légère retouche à l'orientation du cristal termine la mise au point.

Le faisceau réfléchi est alors homogène et brillant dans toute sa largeur (angle d'ouverture maximum  $3^\circ$ ). D'autre

part, nous n'avons jamais aperçu autour de la raie principale d'autres raies même avec des poses très longues.

Comme nous l'avons déjà dit, un réglage soigné est nécessaire pour obtenir un faisceau intense, mais *il est essentiel que le tube à rayons X et le monochromateur soient rigidement liés l'un à l'autre, pour que le réglage se conserve.*

**5. Harmoniques.** — En réalité, le monochromateur ne donne pas une radiation d'une seule longueur d'onde. En effet, si le rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  est réfléchi par le cristal, celui de longueur d'onde moitié  $\lambda/2$  est également réfléchi dans le second ordre sous le même angle; de même il pourrait exister dans le faisceau la radiation de longueur d'onde 3 fois plus courte, réfléchie dans le 3<sup>e</sup> ordre. Pour éviter ce défaut de monochromatisme, il faudrait que la radiation de longueur d'onde moitié n'existe pas dans le fond continu, c'est-à-dire qu'il faudrait suffisamment abaisser la tension appliquée au tube. Mais, dans ces conditions, le rayonnement principal serait d'intensité très réduite. Aussi, sauf pour des mesures d'absorption, nous n'avons pas cherché à éliminer totalement l'harmonique  $\lambda/2$ . Au surplus, elle est d'intensité assez faible pour n'être pas gênante.

Pour nous rendre compte de l'importance de cette radiation harmonique, nous avons fait l'expérience suivante : le régime du tube étant maintenu constant, nous photographions en deux endroits voisins de la même pellicule le faisceau issu du monochromateur, d'abord derrière un écran de 1/100 de millimètre de nickel, puis derrière une lame de 1 mm. d'aluminium. L'écran de nickel réduit sensiblement dans la même proportion les deux radiations  $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$  et  $\lambda/2 = 0,75 \text{ \AA}$  (1/259 et 1/375). Au contraire, l'écran d'aluminium absorbe totalement la raie  $\lambda$  et ne laisse subsister que la radiation  $\lambda/2$  (1/5,6.10<sup>5</sup> et 1/5,5). On peut ainsi comparer les intensités des deux radiations ou plutôt, ce qui

d'ailleurs seul nous importe, le rapport des densités photographiques qu'elles produisent.

Le tableau suivant donne la valeur de ces rapports pour 4 tensions appliquées aux tubes : 32, 26, 20, 18 Kv., ainsi que les intensités de la radiation principale pour un même courant électronique dans le tube.

| Tension appliquée<br>au tube | Rapport d'intensité<br>des radiations $\lambda$ et $\lambda/2$ | Intensité<br>de la radiation $\lambda$ |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 32 Kv                        | $1,5 \cdot 10^{-3}$                                            | 78                                     |
| 26 Kv                        | $1,34 \cdot 10^{-3}$                                           | 47                                     |
| 20 Kv                        | $1,1 \cdot 10^{-3}$                                            | 27                                     |
| 18 Kv                        | $0,8 \cdot 10^{-3}$                                            | 20                                     |

Nous avons adopté généralement une tension de 26 Kv et il faut alors limiter l'intensité débitée à 20 milliampères pour ne pas risquer de détériorer l'anticathode.

## CHAPITRE II

### La chambre de diffraction.

6. Principe du montage. — Le problème général que nous nous sommes proposé est de trouver par photographie la répartition de l'intensité diffusée en fonction de l'angle. Nous voulons donc obtenir un film tel qu'à chacun de ses points corresponde un angle de diffusion défini. Notre monochromateur nous donne un faisceau convergent en P : il faut trouver les positions respectives du diffuseur et du film photographique pour qu'il y ait focalisation des rayons diffusés

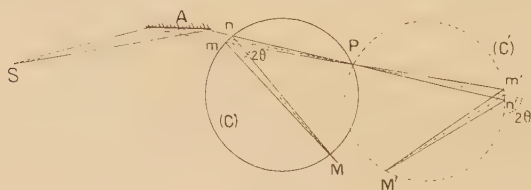


Fig. 2.

sous un angle donné. Considérons d'abord les rayons contenus dans le plan de la figure (fig. 2) : soit (C) un cercle passant par P rencontrant le faisceau avant ou après le point P. Considérons une petite pellicule diffusante en  $mn$ , on voit aisément que les rayons atteignant un point M du cercle font avec le rayon primaire un angle constant quel que soit le point choisi entre  $m$  et  $n$ . Si maintenant nous considérons un cylindre ayant (C) comme section droite, et un faisceau incident composé de rayons parallèles au plan de la figure, et

passant par une droite de trace P les rayons diffusés sous l'angle  $2\theta$  viendront converger sur une raie en M.

Tel est le principe de l'appareil que nous avons réalisé; on voit que son principal avantage est de permettre l'*utilisation de tout le faisceau incident à la formation de raies fines*. Ce n'est pas autre chose qu'une chambre de Seemann-Bohlin, placée à la suite d'un monochromateur, si nous sommes dans le cas du cercle (C'). Mais c'est *grâce au faisceau convergent donné par le monochromateur qu'on peut aussi utiliser la disposition (C)*. En réalité, il y a des rayons qui font un certain angle avec le plan horizontal dans le faisceau incident et qui passent à une certaine distance du plan médian, les rayons diffusés en un point sous l'angle  $2\theta$  forment un cône de révolution d'axe AM; enfin la préparation a une certaine épaisseur. Donc une raie de diffraction aura une certaine largeur. Mais remarquons que nous n'avons rien précisé sur le cercle (C) sinon qu'il passe par P; par conséquent, nous pourrions choisir la position du cercle et son rayon de façon à obtenir les meilleurs résultats, étant données la dispersion désirée et la région angulaire étudiée.

**7. Disposition à donner à la chambre de diffraction.** — Nous allons donner les résultats du calcul de la largeur des raies à partir des données géométriques, sans en reproduire les détails.

1° Pour une préparation infiniment mince, la raie est limitée par deux courbes de rayons différents et sa largeur dans le plan médian est toujours faible, si l'on prend soin de limiter la hauteur du faisceau incident. Pour un angle de diffraction donné, elle est minima quand les rayons diffractés tombent normalement sur la pellicule photographique.

2° Pour une préparation d'épaisseur donnée  $h$  et pour un angle de diffraction donné, la largeur de la raie est minima quand les rayons incident et diffracté sont symétriques par rapport au plan de l'échantillon (échantillon en S ou S';

fig. 3). Mais pour les petits angles de diffraction elle est *bien plus petite* dans le cas de la transmission que dans le cas de la réflexion : ainsi pour  $\theta = 45^\circ$  et  $h = 1/10$  de millimètre,

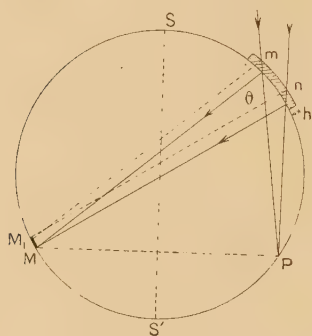


Fig. 3.

ces deux largeurs minima sont respectivement 0 mm. 08 et 0 mm. 5 et cet écart augmente encore quand l'angle diminue. Donc il est avantageux d'opérer de telle sorte que les rayons diffractés fassent un grand angle avec la pellicule : remarquons en outre que si cette condition n'est pas remplie, les films ordinaires pour rayons X, émulsionnés des deux côtés, deviennent inutilisables, car

les deux images ne sont plus superposées.

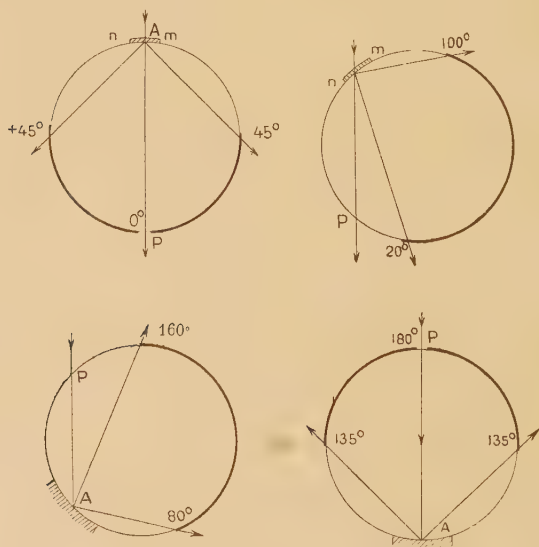


Fig. 4.

On comprend alors pourquoi la chambre de Seemann-Bohlin ne peut être employée pour les petits angles de diffraction. *Au contraire notre montage s'adapte facilement à l'étude de la diffraction dans ce domaine* et c'est dans ce cas que notre montage présente le plus d'avantages sur les chambres usuelles. Il n'est pas possible avec notre chambre d'avoir tout le diagramme de  $0^\circ$  à  $180^\circ$  sur la même pellicule. Il faut suivant la région étudiée faire varier la position de la chambre. La figure 4 donne quatre dispositions qui permettent dans de bonnes conditions l'étude de régions angulaires qui d'ailleurs se recouvrent largement. En résumé, on doit opérer *par transmission jusqu'à un angle de  $90^\circ$  et par réflexion pour les angles plus grands.*

**8. Suppression des diffusions parasites.** — Indépendamment du fait qu'on utilise un rayonnement monochromatique, du simple point de vue de la marche géométrique des rayons, notre chambre présente des avantages sur une chambre ordinaire, car, grâce à la focalisation qu'elle permet pour tous les angles de diffusion, on peut avec un faisceau transportant une grande énergie obtenir des raies fines.

Mais nous avons recherché encore un autre perfectionnement, en supprimant toute diffusion parasite, c'est-à-dire qu'en l'absence de diffuseur, le film ne doit pas être du tout impressionné : plusieurs précautions sont à prendre :

1° Il est essentiel d'empêcher la rencontre du film sensible et du faisceau direct, grâce à un trou dans le film ou en plaçant devant la pellicule un puits absorbant.

2° Pour les rayons du cuivre, l'absorption de l'air est faible ( $1/4$  pour une longueur de trajet de 25 cm.), mais la diffusion qu'il produit cesse d'être négligeable au voisinage du faisceau primaire. Aussi nos expériences ont-elles été effectuées en général dans le vide ou tout au moins dans une atmosphère d'hydrogène, l'hydrogène diffusant pour un même volume environ 20 fois moins que l'air.

3° On constate néanmoins que, malgré ces précautions, le film, en l'absence de tout diffuseur, est voilé autour du point P : il est clair que ce voile est dû à la diffusion par le cristal monochromateur lui-même. En effet, d'une part, le cristal peut réfléchir sélectivement des rayons émis par des portions de l'anticathode voisines du foyer, d'autre part, le cristal de quartz, traversé par le faisceau primaire très intense, produit une diffusion dans toute direction. En tout cas, si BC est la partie du cristal utile,  $mn$  une fente dont le bord affleure au faisceau émergent, tout rayon diffusé par le cristal sera compris entre B' et C' (fig. 5). En fait, cette

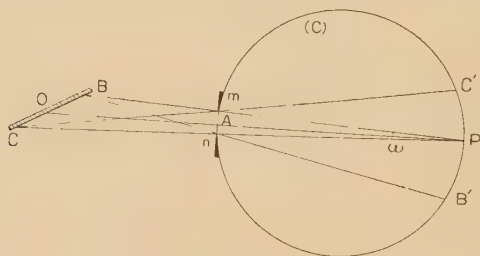


Fig. 5.

diffusion a une intensité très faible par rapport à l'intensité primaire. D'autre part, il est clair que son étendue est proportionnelle à l'angle d'ouverture du faisceau  $\omega$ . On est donc conduit à ne pas employer d'angle d'ouverture trop grand : c'est cette diffusion plus que les conditions de focalisation qui limite l'angle utilisable. Si on étudie la diffraction en dehors de l'intervalle B'C', son effet est négligeable, au contraire entre B' et C', cette diffusion parasite empêche toute mesure correcte. Soit  $D = OP$  et  $d = AP$  ; l'angle voilé de part et d'autre de P sera :  $\alpha = \omega \frac{D}{D-d}$  (fig. 5). Donc il est indépendant du cercle (C) pour une position donnée du diaphragme  $mn$  et il est proportionnel à  $\omega$  :

on a intérêt à diminuer  $d$ , par conséquent à utiliser des chambres de petit rayon. Mais la dispersion ainsi que la définition des angles s'améliore quand le rayon du cercle (C) s'accroît. La solution à adopter est donc une solution moyenne. En général nous avons placé le diaphragme  $mn$  environ au milieu de AP. Ainsi pour étudier la diffusion jusqu'à  $1^\circ$ , il faut réduire  $\omega$  à  $15'$ . Il semble alors qu'on perde l'avantage du cristal courbé comme monochromateur, en réalité le faisceau primaire est néanmoins plus intense qu'avec un cristal plan pour une même largeur de la raie en P.

*Fentes et écrans.* — Il ne faut pas qu'aucune fente ou écran puisse produire de diffusion appréciable. A l'entrée du monochromateur deux systèmes de fentes, l'un vertical et l'autre horizontal limitent le faisceau incident qui, de ce fait, ne touche que le cristal. Le porte-cristal a été dessiné de façon que les faisceaux ne rencontrent pas de métal trop près du cristal. Une petite languette en plomb, réglable de façon qu'on puisse l'approcher le plus près possible des faisceaux, mais sans les toucher, permet d'arrêter les rayons diffusés par les bords de la fente d'entrée. La fente de sortie, placée environ au milieu de AP, se compose aussi d'une fente horizontale et d'une fente verticale. Les bords de ces fentes sont constitués par de *petits cristaux clivés de calcite*. Pour la raie  $\text{CuK}\alpha$  en effet, la calcite est assez absorbante, et le cristal ne produit aucune diffusion parasite.

Il est utile d'insister sur ce fait que le faisceau monochromatique est défini, une fois réglée la fente d'entrée. Par conséquent, la *fente de sortie ne sert qu'à arrêter les rayons diffusés voisins du faisceau et n'a pas besoin de le toucher*. Au contraire, dans un collimateur, c'est le trou de sortie qui joue le rôle principal, il doit donc nécessairement toucher le faisceau primaire, donc produire une diffusion notable au centre du diagramme.

Nous sommes ainsi arrivés à supprimer toute diffusion parasite; nous avons vérifié en faisant de très longues poses

sans diffuseur que nous obtenions un cliché sans voile, du moins à partir d'un certain angle qui dépend de l'ouverture du faisceau primaire ; on peut donc à volonté réduire l'angle où est localisé le voile.

**9. Etude quantitative de l'intensité diffusée.** — Au cours de ce travail, nous avons eu à comparer entre elles les intensités des faisceaux diffusés aux différents angles et à les comparer à l'intensité du faisceau direct pour calculer des coefficients de diffusion.

**1. MÉTHODE PHOTOMÉTRIQUE.** — Il faut d'abord déduire l'intensité par unité de surface reçue par la pellicule de son noircissement. Pour mesurer celui-ci, nous avons utilisé un microphotomètre de Moll, où l'organe récepteur est une pile thermo-électrique qui donne des courants proportionnels au flux reçu. Si  $A_0$  est la déviation du galvanomètre pour une partie non impressionnée de la pellicule, et  $A$  la déviation au point étudié, la densité photographique est égale à  $\delta = \log. \frac{A_0}{A}$ . Nous avons admis que cette quantité était proportionnelle à l'intensité reçue. C'est en effet ce qui résulte de nombreux travaux sur la caractéristique de la pellicule pour les rayons X [7] et c'est ce que nous avons vérifié nous-mêmes dans certains cas. Cependant cette loi n'est exacte que pour les faibles densités (inférieures à 0,8) et d'autre part la précision est limitée par le grain de l'émulsion qui, pour des pellicules sensibles (Film Agfa-Laue), donne des enregistrements très accidentés. Des mesures plus précises auraient exigé l'étalonnage de chaque film par des « marques d'intensité ».

**2. CORRECTIONS A FAIRE SUBIR A L'INTENSITÉ MESURÉE.** — Quand on doit comparer des intensités diffusées à des angles très différents, il faut tenir compte de la distance du film à l'échantillon qui varie avec l'angle, de l'angle sous lequel les rayons rencontrent la pellicule, enfin de l'absorp-

tion dans l'échantillon. Dans la suite de ce travail, nous avons seulement fait des mesures d'intensité pour les petits angles de diffraction, la pellicule étant normale au faisceau; ces corrections n'interviennent donc pas et nous ne ferons pas ici leur calcul.

3. CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION. — Dans le cas où l'on opère par transmission, on peut non seulement étudier la répartition de l'intensité diffusée, mais encore évaluer le coefficient de diffusion  $\sigma$ , qui est défini par la relation :

$$d\Phi = \sigma I_0 dm d\omega, \quad (1)$$

$d\Phi$  étant le flux diffusé dans l'angle  $d\omega$  par une très petite masse  $dm$  placée dans un faisceau incident d'intensité par unité d'aire  $I_0$ . Il faut donc, pour connaître la valeur de  $\sigma$ , évaluer la masse utile de l'échantillon et comparer l'intensité diffusée à celle du faisceau direct. Opérant par transmission, il nous est possible de laisser passer librement le faisceau direct à travers la chambre de diffraction et de lui faire impressionner, en arrière, une pellicule photographique. Etant donné la faible valeur de la diffusion, on doit prendre la précaution d'intercaler un nombre, variable avec l'expérience, d'écrans absorbants dont on a mesuré le facteur de transmission pour la raie utilisée. Pour la raie  $\text{CuK}\alpha$  les écrans étaient des feuilles de nickel de 2/100 de millimètre d'épaisseur (facteur de transmission moyen 0,304 <sup>(1)</sup>); leur nombre a varié de 6 à 11; l'avantage du nickel est d'avoir un coefficient d'absorption un peu plus grand pour la radiation  $\frac{\lambda}{2} = 0,75 \text{ \AA}$  que pour  $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ . Ainsi la présence dans le faisceau de l'harmonique  $\lambda/2$  en faible proportion

(<sup>1</sup>) Ce facteur de transmission a été mesuré avec la chambre d'ionisation de M. Laval qu'il a mise très aimablement à notre disposition.

ne fausse pas les mesures, puisque celle-ci est encore plus affaiblie par les écrans que la radiation principale.

Le diagramme de diffusion et la photographie du faisceau direct étant faits simultanément, les fluctuations du régime du tube n'interviennent pas. De plus, les deux pellicules sont découpées au voisinage l'une de l'autre et on prend soin de les développer en même temps. On peut ainsi admettre que la relation entre le noircissement et l'intensité est la même dans les deux cas. On mesure, à l'aide des enregistrements au microphotomètre, l'intensité moyenne  $\Delta_0$  et la surface du faisceau direct  $S$ . L'énergie reçue est donc, si  $\frac{1}{K}$  est le facteur de transmission des écrans :  $K\Delta_0 S$  et l'intensité  $I_0$ , si  $s$  est la surface du faisceau au niveau de l'échantillon, est  $I_0 = K\Delta_0 \frac{S}{s} e^{\mu h}$ ,  $h$  étant l'épaisseur de la préparation et  $\mu$  son coefficient d'absorption linéaire.

Il faut maintenant calculer sa masse  $m = (h\rho)s$ . Quand la préparation est homogène, la masse par unité de surface est facile à mesurer, par exemple, pour une feuille métallique ou dans certains cas pour des poudres. Mais quand cette méthode ne peut convenir, on mesure l'absorption de l'échantillon : nous plaçons dans le faisceau direct, assez loin derrière le point de focalisation, une fente horizontale d'une hauteur voisine de 2 mm. et, à l'aide d'un mouvement d'horlogerie, nous déplaçons verticalement d'un mouvement uniforme une pellicule derrière cette fente. En comparant à l'aide de l'enregistrement au microphotomètre les intensités du faisceau avec ou sans l'échantillon, on obtient une valeur moyenne de l'absorption  $\gamma$  à la place même où le faisceau touche l'échantillon dans l'expérience de diffusion. De la relation :

$$\gamma = e^{-\rho\mu'h},$$

et de la valeur de  $\mu'$  ( $\mu' = \frac{\mu}{\rho}$ ) tirée des tables de constantes on a :

$$\rho h = -\frac{1}{\mu'} \log_e \gamma.$$

Si  $\delta$  est la densité mesurée en un point voisin du centre du diagramme, le film étant à la distance  $2R$  de l'échantillon, la formule (1) devient :

$$4R^2\delta e^{\mu h} = \sigma K \Delta_0 \frac{S}{s} e^{\mu h(\rho h)s},$$

d'où :

$$\sigma = \frac{4R^2\delta}{(h\rho)K\Delta_0 S}.$$

Evidemment, on ne peut attendre de cette méthode des résultats aussi précis que ceux que fournit la chambre d'ionisation : mais elle donne en tout cas de façon simple l'ordre de grandeur du phénomène étudié.

---

## CHAPITRE III

### Réalisation pratique de l'appareil et ses possibilités.

10. Nous nous sommes servis d'un tube à rayons X démontable à anticathode de cuivre et quelquefois de molybdène; comme il est essentiel d'assurer la fixité du foyer par rapport au monochromateur, le tube est fixé horizontalement à la paroi d'une cuve en bronze sur le fond de laquelle se trouvent fixés le monochromateur et la chambre de diffraction. Celle-ci se compose d'un demi-cylindre de 30 mm. de rayon sur lequel est enroulé le film et d'un support tel que la préparation soit aussi à 30 mm. de l'axe du cylindre. Enfin on peut déplacer l'ensemble de la chambre pour que le faisceau réfléchi par le monochromateur converge en un point du cylindre.

Quand on fait un diagramme par transmission, il faut prendre soin d'amincir suffisamment l'échantillon: il existe une épaisseur optima qui correspond environ à un affaiblissement du faisceau direct dans le rapport  $1/3$  (exactement  $1/e$ ), ce qu'on constate à l'écran fluorescent.

11. Les résultats. — Donnons quelques précisions sur les temps de pose réalisables. Le régime du tube étant de 20 milliampères sous 26 kvolts, avec la raie  $\text{CuK}\alpha$ , le *diagramme d'une feuille métallique laminée nécessite seulement 2 à 3 minutes de pose*, les premières raies apparaissant en 10 secondes; et bien que le faisceau soit largement ouvert, les raies sont fines. Les diagrammes très compliqués comportant beaucoup de raies demandent évidemment un

temps de pose plus long (de 15 à 30 minutes) et pour *les corps amorphes les anneaux apparaissent dans les cas favorables en une demi-heure* (silice fondue par exemple). Or, dans ce cas, avec un cristal plan comme monochromateur il faut poser 24 heures [1], avec une chambre ordinaire il faut encore poser *plus de 2 heures*.

On voit donc le gain de temps considérable que notre montage permet de réaliser. D'autre part, on peut arriver à enregistrer des phénomènes très faibles en prolongeant les temps de pose, puisqu'aucun voile n'est à craindre. C'est ainsi que nous avons pu déceler des précipités dans des alliages où les diagrammes ordinaires n'avaient pu rien mettre en évidence [20], [24]. Une pose de l'ordre de 6 heures doit faire apparaître les raies d'un corps qui n'existe dans l'échantillon que dans la proportion de 1/1.000.

D'autre part l'appareil semble très apte à une étude qui a été peu poussée jusqu'ici : la diffusion des corps cristallisés en dehors des angles de réflexion sélective; cette diffusion très faible pour un cristal idéal (diffusion Compton) est la conséquence de toutes les irrégularités du réseau et pourrait en permettre l'étude précise (agitation thermique des atomes autour des nœuds du réseau, distorsion, tensions intenses, répartition des atomes dans les réseaux des cristaux mixtes, etc...). La troisième partie sera un exemple d'une étude de ce genre.

---

## DEUXIÈME PARTIE

### ÉTUDE DE LA DIFFRACTION AUX PETITS ANGLES. <sup>4</sup>

Nous avons montré que notre montage pouvait être particulièrement bien adapté à l'étude de la diffusion jusqu'aux petits angles. Nous avons pu, en effet, avec quelques précautions, arriver à supprimer tout voile gênant, à moins de  $1^\circ$  du faisceau primaire, tout en conservant dans celui-ci une énergie suffisante pour obtenir des diagrammes rapides. Nous avons pu ainsi constater que, dans certains cas, il existe une diffusion très importante aux très petits angles, déjà signalée par certains auteurs dans des cas particuliers, mais dont on n'avait pas fait l'étude précise.

C'est ce que nous avons fait et nous montrerons les résultats qu'on peut en tirer sur la structure de l'échantillon, résultats que ne donne pas le reste du diagramme.

1. Généralités sur la diffusion aux petits angles. — Rappelons brièvement quelques résultats classiques. D'abord il est généralement admis que la diffusion Compton tend vers zéro, pour les petits angles. Nous nous occupons donc uniquement de la diffusion cohérente, produite par les interférences des ondes diffusées par chaque électron. Un électron dans un faisceau non polarisé d'intensité par unité d'aire  $I_0$  diffuse dans une direction faisant l'angle  $\theta$  avec le rayon

incident, à la distance  $d$ , une intensité donnée par la formule de Thomson [8] :

$$I_e/I_0 = \frac{e^4}{d^2 m^2 c^4} \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{2} .$$

L'intensité diffusée par l'atome est :

$$I = f^2 I_e$$

$f$ , facteur de structure, égal au nombre atomique pour l'angle  $\theta = 0$ , décroît avec l'angle. De même l'intensité diffusée par une molécule est égale à  $Z^2 I_e$ ,  $Z$  étant le nombre d'électrons de la molécule.

*Gaz.* — Dans un gaz, les divers atomes ou molécules sont les uns par rapport aux autres dans des positions tout à fait quelconques. L'intensité diffusée est simplement la somme des intensités diffusées par les molécules individuelles. Il y a donc au centre maximum de diffusion. Ce maximum est très large et d'intensité faible.

*Liquides.* — Dans un liquide, au contraire, les molécules sont serrées les unes contre les autres, et l'on montre que les ondes diffusées par celles-ci doivent, aux petits angles, se détruire partiellement par interférence ; aussi la courbe présente-t-elle un minimum au centre. Zernicke et Prins [10], et Debye [9] ont calculé que l'intensité diffusée tendait vers :  $N I_1 \left( 1 - \frac{\Omega}{V} \right)$ ,  $\Omega$  étant le volume effectif de la totalité des  $N$  molécules,  $V$  le volume qui leur est offert et  $I_1$  l'intensité diffusée par une molécule.

*Corps cristallisés.* — Tandis que l'intensité diffusée est répartie dans tout l'espace, avec quelques irrégularités, pour les corps amorphes, la structure régulière des cristaux fait qu'elle est concentrée en des directions particulières pour un cristal ou une poudre cristalline. L'intensité diffusée en dehors de ces « réflexions sélectives » est extrêmement faible ; ces radiations ont une double origine : 1°) le rayonne-

ment Compton; 2°) à cause de l'agitation thermique des atomes autour des nœuds du réseau cristallin, les ondes diffusées par ceux-ci ne se détruisent pas totalement par interférence. On montre que théoriquement que ces deux rayonnements ont une intensité tendant vers 0 aux petits angles [8].

Nous avons étudié expérimentalement cette diffusion et les résultats semblent n'être pas aussi simples : l'intensité semble tendre vers une valeur non nulle pour des angles décroissants. Ces expériences feront d'ailleurs l'objet d'un autre mémoire, disons seulement que l'intensité de cette diffusion est extrêmement faible ( $1/1.000$  de celle des raies).

2. Corps présentant un maximum très accusé de diffusion à l'angle nul. — Contrairement à la règle générale, certains solides ou liquides donnent une diffusion considérable au centre. Au centre du diagramme de ces substances, il y a une tache sans contours nets et de faible diamètre (quelques degrés). Cette tache est généralement bien plus intense que le reste du diagramme. Ce phénomène avait déjà été signalé par différents auteurs sur certaines variétés de charbon amorphe [11] [12] [13] (noir de fumée). Krishnamurti [14] l'avait signalé dans des solutions colloïdales. Ces auteurs l'attribuent à la répartition irrégulière de particules très petites, éloignées les unes des autres.

Nous avons effectivement vérifié que, chaque fois que l'on pouvait prévoir dans l'échantillon la présence de fines particules cristallisées ou amorphes, il se produisait une diffusion notable et très localisée autour du faisceau incident et d'autre part qu'un même corps donne un diagramme normal avec minimum au centre à l'état homogène et au contraire un maximum central à l'état divisé (verre de silice et poudre obtenue par dessiccation d'un gel de silice).

Il existe en optique un phénomène très analogue, c'est le halo produit autour d'un faisceau lumineux par du brouil-

lard ou de petites poussières (poudre de lycopode), le diamètre du halo est inversement proportionnel à la taille de la particule ; à cause de la petite longueur d'onde des rayons X utilisés, nous pouvons déceler des particules bien plus petites et nous allons montrer que l'on en peut calculer la taille et quelquefois en trouver la forme

---

## CHAPITRE PREMIER

### Partie théorique.

3. **Formule générale.** — Nous allons calculer l'intensité diffractée au voisinage de la direction des rayons incidents par une petite particule placée dans un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  : nous supposons qu'elle est constituée de  $p$  atomes, qui peuvent être différents les uns des autres et nous ne ferons aucune hypothèse sur leur disposition.

Si  $I_e$  est l'intensité diffusée par un électron sous un angle très faible et  $f_k$  le facteur de structure de l'atome  $A_k$  qui dif-

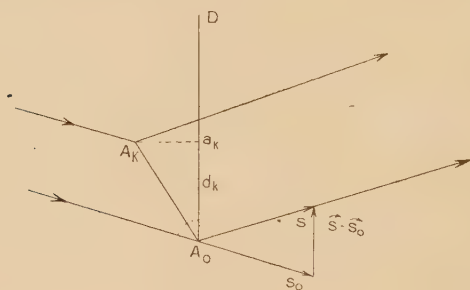


Fig. 6.

fuse une onde de phase  $\frac{2\pi\delta_k}{\lambda}$  par rapport à l'onde diffusée par  $A_0$ , l'intensité diffractée par la particule est :

$$I/I_e = \left( \sum f_k e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \delta_k} \right)^2 = \sum_k \sum_i f_i f_k \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\delta_k - \delta_i) \quad (1)$$

Si  $\epsilon$  est l'angle de diffraction et  $d_k$  la projection de  $A_0 A_k$  sur la bissectrice  $A_0 D$  (fig. 6),

$$\delta_k = 2 \sin \frac{\epsilon}{2} d_k. \quad (2)$$

Dans le cas particulier des petits angles, cette bissectrice peut être considérée comme fixe : c'est la perpendiculaire au rayon incident dans le plan passant par celui-ci et le rayon diffusé et :

$$\delta_k = \varepsilon d_k. \quad (3)$$

L'approximation que nous avons faite n'est pas justifiée dans un seul cas : quand  $d_k$  est nul, c'est-à-dire dans le cas où la particule est plane et où le rayon incident est dans ce plan. Nous verrons précisément dans la troisième partie un exemple de ce cas qui sera traité en détail.

La formule (3) nous montre maintenant comment se répartit l'énergie diffusée. Pour  $\varepsilon = 0$ , toutes les ondes sont en phase, l'intensité est égale à  $(\Sigma f_k)^2$ . Pour une valeur  $\varepsilon$  donnée, traçons les 2 plans perpendiculaires à  $A_0D$  à la distance  $d = \frac{\lambda}{\varepsilon}$  de  $A_0$  ; tant que  $d$  est plus grand que la plus grande dimension de la particule, toutes les amplitudes s'ajoutent et l'intensité reste grande. Mais si la particule devient de l'ordre de grandeur de  $\frac{\lambda}{\varepsilon}$ , il y aura à peu près interférence destructive complète ; nous arrivons donc au résultat suivant : l'intensité part de  $(\Sigma f_k)^2$ , elle décroît rapidement pour s'annuler à un angle  $\varepsilon$  de l'ordre de grandeur :

$$\varepsilon = \frac{\lambda}{d}. \quad (4)$$

Par conséquent, puisque la raie  $\text{CuK}\alpha$  a une longueur d'onde 1,5 Å et que nous pouvons expérimentalement atteindre l'angle 1/100, nous pourrions déceler des particules de dimensions inférieures à 150 Å. Si la particule est plus grande, la tache centrale est inobservable ; au contraire si  $d$  devient trop petit, la tache s'agrandit, mais l'intensité maxima diminue, si bien qu'elle devient aussi difficilement observable. En résumé, ce premier aperçu nous fait comprendre qu'une substance donne une tache au centre, quand

elle est composée de particules séparées d'une centaine d'angströms de diamètre.

Si on mesure  $\epsilon$ , la formule (4) nous donne une valeur approchée du diamètre de la particule. Mais la difficulté est de déterminer  $\epsilon$ . Krishnamurti mesure « l'angle à partir duquel l'intensité décroît brusquement » [l. c., p. 480]. Mais on constate que cet angle qui semble bien déterminé sur un cliché peut dépendre du temps de pose pour un même échantillon dans des proportions considérables. On ne peut donc tirer aucun renseignement même qualitatif de la formule (4). D'autre part, il ne faut pas oublier que le centre de la courbe d'intensité nous est inaccessible. Par conséquent, on ne peut parler de largeur à mi-intensité, comme on le fait pour les largeurs de raies. Nous avons cherché le moyen de caractériser la diffusion centrale d'un échantillon. Nous indiquerons deux méthodes : l'une n'utilise aucune hypothèse sur la forme ou la répartition des atomes à l'intérieur de la particule. Elle exige par contre, pour être utilisable avec certitude, que l'on puisse s'approcher suffisamment du centre de la courbe, donc que les particules ne soient pas trop étendues. L'autre consiste à calculer les courbes d'intensité pour des particules de forme donnée, en y supposant la matière répartie uniformément et à chercher à faire coïncider la courbe expérimentale avec l'une de ces courbes.

**4. Calcul à l'aide d'un développement en série. — 1° Particule unique.** La somme à calculer d'après la formule (1) est :

$$\sum_i \sum_k f_i f_k \cos \frac{2\pi\epsilon}{\lambda} (d_i - d_k).$$

Posons  $\frac{2\pi\epsilon}{\lambda} = h$  et projetons tous les centres diffuseurs sur une droite D perpendiculaire au faisceau incident dans le plan d'observation. Si :

$$\begin{aligned} l_{ik} &= \overline{a_k a_i} = d_k - d_i \\ I/I_e &= \sum_i \sum_k f_i f_k \cos h l_{ik}; \end{aligned} \quad (5)$$

développons chacun des  $p^2$  termes de la somme (5) :

$$\cos hl_{ik} = 1 - \frac{h^2}{2} (l_{ik})^2 + \frac{h^4}{24} (l_{ik})^4 + \dots + (-1)^n \frac{h^{2n}}{2n!} (l_{ik})^{2n}$$

donc :

$$I/I_e = (\Sigma f_k)^2 - \frac{h^2}{2} \Sigma_i \Sigma_k f_i f_k (l_{ik})^2 + \frac{h^4}{24} \Sigma_i \Sigma_k f_i f_k (l_{ik})^4 + \dots$$

soient :  $x_1, x_2, \dots, x_p$  les abscisses des points  $a_1, a_2, \dots, a_p$  à partir d'une origine arbitraire.

$$l_{ik} = x_k - x_i.$$

Effectuons une première sommation :

$$\Sigma_k f_i f_k (l_{ik})^2 = f_i \Sigma_k f_k x_k^2 + \Sigma f_k \cdot f_i x_i^2 - 2 f_i x_i \Sigma_k f_k x_k.$$

Si l'origine est le centre de gravité de la particule, chaque atome  $A_k$  ayant une masse fictive  $f_k$  on aura :

$$\Sigma f_k x_k = 0$$

et :

$$\Sigma_i \Sigma_k f_i f_k (l_{ik})^2 = 2 \Sigma f_k \Sigma_k f_k x_k^2.$$

$\Sigma_k f_k$  représente le nombre total d'électrons  $n$  de la particule ; soit  $R_2$  une longueur telle que :

$$n R_2^2 = \Sigma_k f_k x_k^2 \quad (6)$$

On aura :

$$\Sigma_i \Sigma_k f_i f_k (l_{ik})^2 = 2 n^2 R_2^2.$$

Calculons les termes suivants par la même méthode. Soit  $R_4$  la longueur définie par la relation :

$$n R_4^4 = \Sigma_k x_k^4 \quad (7)$$

on trouve :

$$\Sigma \Sigma f_i f_k (l_{ik})^4 = 2 n^2 R_4^4 + 6 n^2 R_2^4.$$

Les termes de rang plus élevés font intervenir de façon de plus en plus compliquée les nombres  $R_3, R_5$ , etc..., définis par des relations analogues à (6), donc le développement de  $I/I_e$  s'écrit :

$$I/I_e = n^2 \left[ 1 - h^2 R_2^2 + \frac{h^4}{12} (R_4^4 + 3R_2^4) - \frac{h^6}{180} (R_6^6 + 15R_4^4 R_2^2 - 20R_3^6) \dots \right] \quad (8)$$

Or, nous savons que la forme générale de la courbe doit être celle d'une courbe en cloche, donc au lieu de prendre simplement les deux premiers termes du développement, nous pouvons espérer une approximation meilleure en représentant  $I$  par la fonction :

$$I/I_e = n^2 e^{-h^2 R_2^2} \quad (9)$$

2. *Calcul de la moyenne.* — Mais l'intensité observée est la moyenne des intensités diffusées par un grand nombre de particules. Nous supposerons les particules identiques mais d'orientation quelconque. On sait que, dans le cas où elles sont assez éloignées les unes des autres, et quand l'espace compris entre elles est vide, les intensités s'ajoutent simplement. Par conséquent, s'il y a  $M$  particules, l'expression de  $I$  sera :

$$I/I_e = n^2 M \left[ 1 - h^2 \frac{\sum_1^M R_2^2}{M} + \frac{h^4}{12} \left( \frac{\sum_1^M R_4^4}{M} + \frac{3 \sum_1^M R_2^4}{M} \right) + \dots \right]$$

il faut donc trouver la moyenne  $\frac{\sum_1^M R_2^2}{M} = \overline{R_2^2}$  et nous prendrons comme formule approchée de l'intensité diffusée :

$$I/I_e = M n^2 e^{-h^2 \overline{R_2^2}} \quad (10)$$

Supposons la particule rapportée à 3 axes rectangulaires, l'origine étant le centre de gravité au sens où nous l'avons défini précédemment. La droite  $D$ , bissectrice des vecteurs  $\vec{S}$  et  $\vec{S}_0$ , a une direction définie par les cosinus directeurs  $\alpha, \beta, \gamma$ ;  $x_k$  est la distance de  $A_k$  au plan  $\alpha X + \beta Y + \gamma Z = 0$ ; donc :

$$x_k = \alpha X_k + \beta Y_k + \gamma Z_k$$

et :

$$nR_2^2 = \alpha^2 \sum f_k X_k^2 + \beta^2 \sum f_k Y_k^2 + \gamma^2 \sum f_k Z_k^2 + 2\alpha\beta \sum f_k X_k Y_k + \dots$$

c'est-à-dire que le point à la distance  $1/\sqrt{n}R_2$  sur la droite de cosinus directeurs  $\alpha, \beta, \gamma$  décrit un ellipsoïde. Un changement d'axes permet donc d'écrire  $R_2$  sous la forme :

$$nR_2^2 = \alpha_1^2 \sum f_k X_{1k}^2 + \beta_1^2 \sum f_k Y_{1k}^2 + \gamma_1^2 \sum f_k Z_{1k}^2.$$

Il est facile de calculer la valeur moyenne de  $R_2^2$  quand la droite D prend toutes les orientations possibles.

On trouve simplement :

$$\begin{aligned} n\bar{R}_2^2 &= \frac{1}{3} (\sum f_k X_{1k}^2 + \sum f_k Y_{1k}^2 + \sum f_k Z_{1k}^2) \\ &= \frac{n}{3} R^2 \end{aligned}$$

où  $nR^2 = \sum f_k r_k^2$ ,  $r_k$  étant la distance de  $A_k$  à l'origine.

Nous arrivons donc à la formule suivante :

$$I/I_e = Mn^2 e^{-\frac{h^2 R^2}{3}} = Mn^2 e^{-\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} R^2 \epsilon^2} \quad (11)$$

où  $R$  est défini de la façon suivante : nous donnons aux atomes une masse fictive égale à leur nombre atomique. Le centre de gravité ainsi obtenu,  $R^2$  est la moyenne des carrés des distances de chaque atome à ce centre, chaque carré étant affecté du numéro atomique de l'atome. Si tous les atomes sont identiques,  $R$  n'est pas autre chose que le « rayon de giration de la particule », c'est-à-dire que le moment d'inertie de celle-ci par rapport à son centre de gravité est  $mR^2$  ( $m$  étant la masse totale de la particule). Si les atomes ne sont pas tous identiques,  $R$  est voisin du rayon de giration, car la masse de chaque atome est à peu près proportionnelle à son nombre atomique.

Mais il est évident que la formule approchée (11) n'est valable que pour les faibles valeurs de  $\epsilon$ . Nous verrons dans le paragraphe suivant la valeur de cette approximation.

Comment alors utiliser les résultats expérimentaux? La formule (11) peut s'écrire :

$$\log I = \log Mn^2 I_e - \frac{4}{3} \frac{\pi^2}{\lambda^2} \log e R^2 \varepsilon^2. \quad (12)$$

Nous traçons la courbe :  $\log I$  en fonction de  $\varepsilon^2$ . Vers les angles suffisamment petits, cette courbe tend vers une droite de coefficient angulaire :

$$\alpha = - \frac{4}{3} \frac{\pi^2}{\lambda^2} R^2 \log e$$

pour la longueur d'onde  $\lambda = 1,537 \text{ \AA}$ ,  $R$  est donné en Angströms par la formule :

$$R = 0,644 \sqrt{-\alpha}. \quad (13)$$

Pourvu que la particule soit suffisamment petite, quelles que soient sa forme et la répartition des atomes à son intérieur, l'étude de la variation de l'intensité dans la tache de diffusion centrale nous donne une grandeur caractéristique de la particule : *son rayon de giration* ; ce nombre ne saurait évidemment pas à lui seul définir la particule, mais il a l'avantage d'avoir une signification précise et de n'être pas uniquement un ordre de grandeur, ce qu'on peut seulement atteindre par certaines autres méthodes de mesures de longueurs aussi petites.

Toutefois, dans le cas où la droite ( $\log I, \varepsilon^2$ ) est bien déterminée, on peut tirer plus encore de la formule (12). En effet, prolongeant la droite jusqu'à sa rencontre avec l'axe  $\varepsilon = 0$ , nous obtiendrons  $\lg I_e Mn^2$ , c'est-à-dire qu'on atteint ainsi par extrapolation la valeur de l'intensité diffractée à l'angle nul. D'autre part, on peut mesurer l'intensité du faisceau direct et ainsi calculer  $I_e$  (§ 9) et à partir de la masse utile de l'échantillon, trouver le nombre total d'électrons de l'échantillon :  $Mn$ . De ces deux données, on tire *le nombre n d'électrons contenus dans la particule* donc le nombre d'ato-

mes. Nous déterminons ainsi le *poids de la particule et son volume*  $V$ , si l'on connaît sa densité. Mais d'autre part, l'expérience nous ayant donné le « rayon de giration »  $R$  de la particule, nous pouvons calculer le volume de celle-ci en faisant une hypothèse sur sa forme. Par exemple, si on la suppose sphérique, son rayon sera :

$$\rho = \sqrt{\frac{5}{3}} R$$

et son volume :

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi \left( \sqrt{\frac{5}{3}} R \right)^3 R^3. \quad (13 \text{ bis})$$

Or ce volume  $V_1$  est un maximum ; pour toute autre forme, une particule de même rayon de giration  $R$  aura un volume plus petit. Donc on doit vérifier  $V < V_1$ , et du rapport de ces nombres, on peut tirer une indication de la forme de la particule. Nous précisons les possibilités de cette méthode en en faisant quelques applications.

Le calcul fait dans ce paragraphe n'est applicable que si la courbe  $(\log I, \varepsilon^2)$  possède une partie rectiligne ; s'il n'en est rien, c'est que la particule est trop grande : l'approximation n'est plus suffisante. Nous allons alors construire l'ensemble de la courbe dans une série de cas particuliers, de façon à pouvoir choisir celle qui correspond le mieux aux données expérimentales.

**5. Diffraction par une particule sphérique homogène.** — Soit une sphère remplie d'atomes de façon homogène à raison de  $\rho$  électrons par centimètre cube ; soit  $OZ$  la bissectrice des rayons incident et diffracté qui font entre eux l'angle  $\varepsilon$ . D'après (1), l'amplitude diffractée par la sphère est :

$$A/A_e = \iiint \rho e^{-\frac{2i\pi\varepsilon z}{\lambda}} dv \quad (14)$$

ou :

$$A/A_e = \rho \int_{-R}^{+R} \pi(R^2 - z^2) e^{-\frac{2\pi i \varepsilon z}{\lambda}} dz.$$

Posons  $u = \frac{2\pi \varepsilon R}{\lambda}$  et  $N = \frac{4}{3} \pi \rho R^3$ , le nombre total d'électrons de la sphère, on trouve :

$$I/I_e = N^2 \Phi^2(u) \quad (15)$$

ou :

$$\Phi(u) = 3 \frac{(\sin u - u \cos u)}{u^3}. \quad (16)$$

La courbe (7) représente l'intensité I. On prévoit donc des anneaux d'intensité très faible (1/100 du maximum) ; jamais

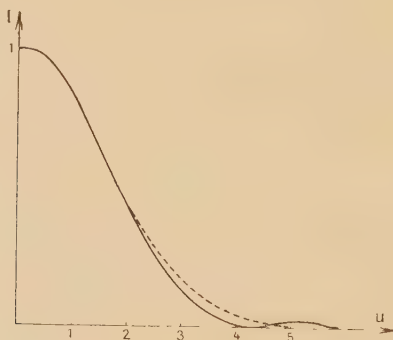


Fig. 7.

nous n'avons observé de tels anneaux (les particules en effet n'ayant pas une régularité suffisante). Nous pouvons, sur cet exemple théorique, voir la valeur de l'approximation faite au paragraphe précédent. Une sphère de rayon R a un rayon de giration :  $\sqrt{\frac{3}{5}} R$  ; donc la formule (11) devient :

$$I/I_e = N^2 e^{-\frac{4\pi^2}{5\lambda^2} R^2 \varepsilon^2} = N^2 e^{-\frac{u^2}{5}} \quad (17)$$

c'est la fonction représentée en pointillé sur la courbe (7). L'approximation est très bonne, sauf pour la fin de la courbe.

6. **Particule allongée ou aplatie.** — On peut faire le calcul pour des ellipsoïdes de révolution. On peut, en effet, assimiler à de tels solides des particules de formes très variées depuis le disque plat jusqu'au bâtonnet. Nous supposons de plus que le corps ne contient que des particules identiques mais d'orientation quelconque.

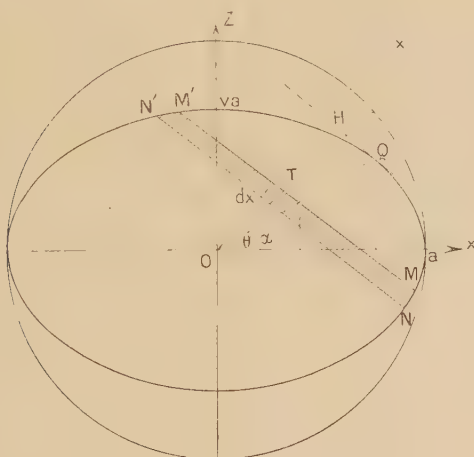


Fig. 8.

Soit  $Oz$  l'axe de révolution de l'ellipsoïde,  $a$  et  $va$  les axes de l'ellipse méridienne (fig. 8). Soit  $OX$  la bissectrice des rayons incident et diffracté. Nous prenons comme plan  $xoz$  le plan méridien contenant cette droite. Nous avons à calculer la somme :

$$A/A_e = \iiint \rho e^{-\frac{2\pi i \varepsilon X}{\lambda}} dV.$$

Nous définissons l'ellipse par multiplication des ordonnées d'un cercle de rayon  $a$  par le nombre  $v$ . Prenons comme paramètre la longueur  $OT = t$  sur le rayon du cercle qui fait un angle  $\alpha$  avec  $Ox$ , le volume  $dV$  compris entre les deux plans debout  $MM'$  et  $NN'$  est  $dV = \pi \lambda \mu dX$ ,  $\lambda$  et  $\mu$  étant les demi-axes de l'ellipse intersection de l'ellipsoïde avec le plan  $MM'$ . Or  $2\mu dX$ , surface de  $(MN'NN')$ , est la projection de la surface  $2\sqrt{a^2 - t^2} dt$ .

Donc :

$$\mu dX = \sqrt{a^2 - t^2} v dt ;$$

d'autre part on trouve :

$$\lambda = \sqrt{a^2 - t^2}$$

donc :

$$dV = \pi v (a^2 - t^2) dt.$$

Calculons  $X$  :  $h$  étant la distance de l'origine à la tangente en  $Q$  :

$$X = \frac{t}{a} \cdot h$$

avec :

$$h = \frac{av}{\sqrt{\sin^2 \alpha + v^2 \cos^2 \alpha}}.$$

On trouve donc finalement :

$$A/A_e = \int_{-a}^{+a} \pi (a^2 - t^2) v e^{-\frac{2\pi i v t \varepsilon}{\lambda \sqrt{\sin^2 \alpha + v^2 \cos^2 \alpha}}} dt.$$

D'où :

$$I/I_e = N^2 \Phi^2 \left( \frac{2\pi h \varepsilon}{\lambda} \right) \quad (18)$$

$\Phi$  désignant la fonction (16)

ou encore :

$$I/I_e = N^2 \Phi^2(k(\alpha)u)$$

où :

$$u = \frac{2\pi a \varepsilon}{\lambda} \quad \text{et} \quad k(\alpha) = \frac{v}{\sqrt{\sin^2 \alpha + v^2 \cos^2 \alpha}}.$$

Le résultat est donc très simple. Cette courbe est identique à celle qui correspond à la sphère d'un diamètre égal à la dimension maxima de l'ellipsoïde mesurée suivant OX. Faisons maintenant la moyenne pour toutes les positions possibles de la droite OX par rapport à l'ellipsoïde. La probabilité pour que cette droite fasse l'angle  $\frac{\pi}{2} - \theta$  avec l'axe  $oz$

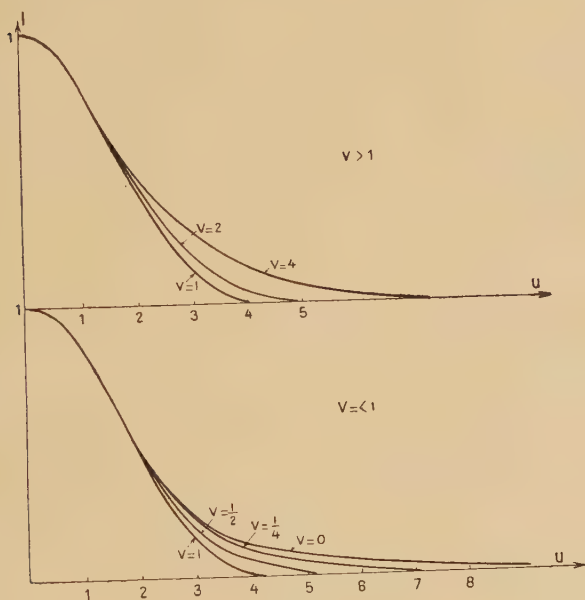


Fig. 9.

est  $\cos \theta d\theta$ . D'autre part, il faut relier  $\theta$  au paramètre  $\alpha$  : on trouve la relation :

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{v}.$$

La valeur observée de l'intensité est donc :

$$I/I_0 = N^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \Phi^2(k(\theta)u) \cos \theta d\theta. \quad (20)$$

On ne peut calculer l'intégrale, mais nous pouvons faire le calcul numérique de la valeur de  $I$ . En effet, on peut remplacer l'intégrale par une somme en divisant l'intervalle  $\left(0, \frac{\pi}{2}\right)$  en intervalles partiels  $d\theta_1, d\theta_2, \dots$ ; si  $k(\theta)$  prend les valeurs  $k_1, k_2, \dots$  pour les valeurs  $\theta_1, \theta_2, \dots$ .

$$I/I_e = \Phi(k_1 u) \cos \theta_1 d\theta_1 + \Phi(k_2 u) \cos \theta_2 d\theta_2 + \dots$$

Nous construisons ainsi la courbe de l'intensité diffractée pour chaque valeur de  $v$ . C'est ce calcul que résume le réseau de courbes (fig. 9); on a choisi pour les abscisses une échelle qui dépend de la valeur de  $v$ ; en effet,  $a$  restant constant, le rayon de giration de l'ellipsoïde varie avec  $v$ : il est égal à :

$$R = \sqrt{\frac{2+v^2}{5}} a. \quad (19)$$

En multipliant l'abscisse  $u$  de chacune des courbes par le rapport  $\sqrt{\frac{2+v^2}{3}}$ , on donne à toutes la même courbure à l'origine. On peut ainsi comparer les courbes obtenues à celle qui correspond à la sphère de même rayon de giration. Seules les ailes sont modifiées et sont dans tous les cas, plus étendues que pour la sphère, mais les différences sont assez faibles pour qu'on ne puisse espérer tirer de la courbe expérimentale, des renseignements très précis sur la forme de la particule.

Il est commode de tracer les courbes (fig. 9) en coordonnées logarithmiques (fig. 10); en effet, soit une courbe expérimentale tracée dans le système de coordonnées  $(\log I, \log \varepsilon)$ . En la portant sur le réseau des courbes (10), on trouve d'abord celle qui coïncide le mieux avec elle, on détermine ainsi la valeur de  $v$ , qui nous indique *la forme de la particule*. Deplus la mesure du nombre que l'on a ajouté aux abscisses pour amener les deux courbes en coïncidence donne la différence :  $\log u - \log \varepsilon$ , c'est-à-dire  $\log \frac{2\pi a}{\lambda}$ ; nous avons

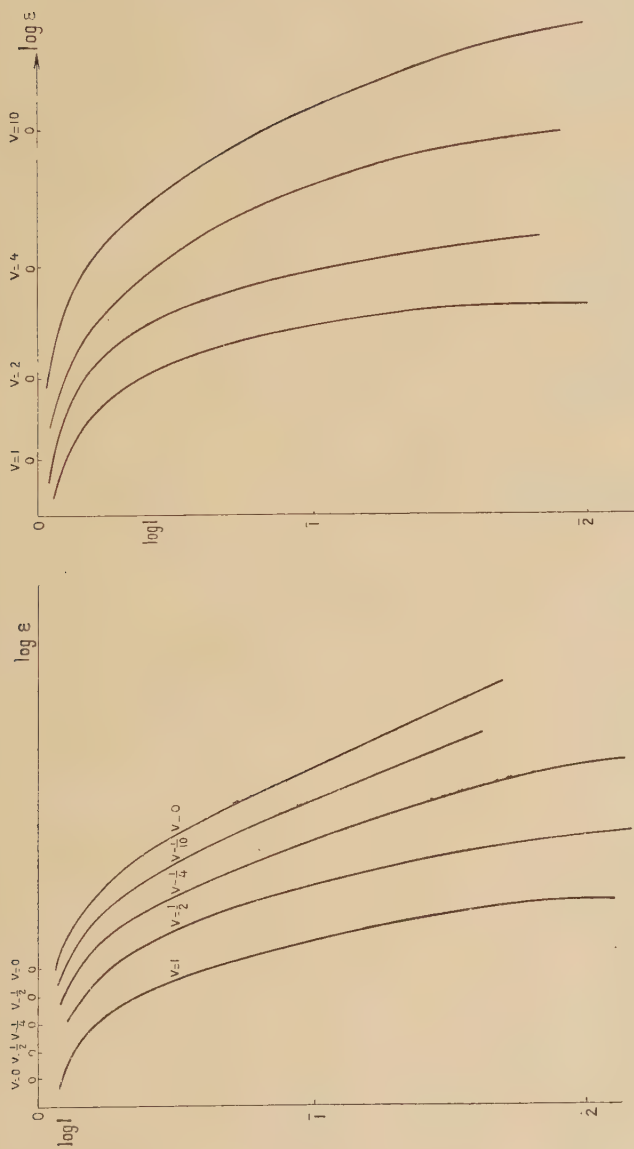


Fig. 10;

L'origine des abscisses de chacune des courbes est indiquée sous la valeur correspondante de  $\nu$ .

ainsi le *diamètre a de la particule*. Mais cette méthode est moins précise que le calcul du rayon de giration à partir de la courbe :  $\log I, \epsilon^2$ ; aussi ne doit-on l'employer que dans le cas où cette dernière est inapplicable, c'est-à-dire quand la courbe  $\log I, \epsilon^2$  n'a pas de partie rectiligne.

Mais remarquons que d'après la formule (20) nous avons obtenu les courbes (fig. 9) en faisant la moyenne de courbes de diffraction pour des sphères de diamètres différents. Si donc, au lieu d'ellipsoïdes, on considère un mélange de particules sphériques de diamètres convenablement répartis, on obtiendrait la même courbe finale. Or, il est certain qu'en général, les particules élémentaires ne sont pas toutes identiques, dont il faut appliquer avec circonspection les résultats de cette seule méthode.

**7. Facteurs divers de correction.** — Nous avons fait le calcul dans le cas schématisé d'un ensemble de particules identiques, très espacées, l'intervalle entre les particules étant vide. Il est certain que, dans la plupart des cas, les particules élémentaires ne sont pas semblables, mais s'écartent plus ou moins d'une grandeur moyenne; elles peuvent être baignées par un milieu continu, enfin, elles peuvent s'agglomérer.

*1° Particules non identiques.* — Sauf dans le cas où l'on a affaire à des molécules isolées, ce doit être le cas général. Les méthodes précédemment décrites donnent pour la particule un rayon de giration et un poids : ce sont évidemment des nombres moyens; mais le calcul montre que, dans ces moyennes, les grosses particules sont affectées de plus grands coefficients que les petites.

*2° Influence du milieu qui baigne les particules.* — La forme de la courbe n'est pas changée; mais l'intensité est réduite, car il faut remplacer la densité électronique de la particule par l'excès de celle-ci sur la densité moyenne du milieu extérieur.

3° *Influence mutuelle des particules.* — Nous avons admis que les particules étaient assez éloignées les unes des autres pour que les intensités diffractées par chacune d'elles s'ajoutent simplement. En réalité, si elles sont assez voisines pour que la densité de la poudre ne soit pas petite devant celle du solide homogène, il se produit des interférences destructives, au point que, si elles étaient juxtaposées sans vide entre elles, il n'y aurait plus du tout de diffusion centrale. C'est l'analogie de ce qui se produit pour les liquides, où les amplitudes diffusées se détruisent partiellement pour les petits angles de diffraction [8]. Mais dans ce cas le diagramme comporte un anneau, témoin d'une distance moyenne entre molécules fréquemment réalisée, ce qui n'est pas le cas dans une poudre pressée. Un calcul (certainement approché) montre que la forme de la courbe ne serait pas modifiée, mais que les intensités doivent être multipliées par le facteur  $\left(1 - \frac{d'}{d}\right)$ ,  $d'$  et  $d$  étant les densités du corps à l'état homogène et à l'état divisé, facteur qui s'annule bien pour  $d = d'$ , c'est-à-dire quand il n'y a plus aucun vide entre les particules. Nous avons observé la diffusion centrale dans un corps où  $\frac{d'}{d}$  était de l'ordre de 99 0/0. Il est vraisemblable alors que les résultats théoriques valables pour des particules isolées ne sont plus tout à fait corrects quand ce facteur de correction devient aussi important.

---

## CHAPITRE II

### Partie expérimentale.

8. Nous avons vu que, pour qu'on puisse expérimentalement constater la diffusion centrale, le rayon de la particule ne doit pas être trop grand. Une poudre fine obtenue mécaniquement (par exemple, l'alumine utilisée pour le polissage), donne un halo à peine observable. Si les particules sont trop petites (diamètre de quelques longueurs d'onde), la tache centrale est très grande et peu intense, c'est le cas des solutions ordinaires.

C'est aux grosses molécules ou encore aux micelles colloïdales que la méthode de détermination de la taille de la particule est le mieux applicable. Certains solides sont aussi à l'état très divisé : ce sont les catalyseurs et absorbants. Là encore, on obtient des résultats utiles. Enfin dans les cas où l'on n'a pas de raison d'attendre une hétérogénéité, c'est l'existence de la diffusion centrale qui la met en évidence. La troisième partie de ce travail en sera un exemple.

9. Dispositif expérimental. — Nous avons toujours utilisé le rayonnement du cuivre. Le monochromateur étant en général celui de 50 cm. de rayon, quelquefois nous avons employé celui de 1 m. afin de pouvoir, en augmentant la distance de l'échantillon à la pellicule, atteindre des angles encore plus faibles.

Une précaution essentielle est de vérifier qu'à vide il ne se produit sur le cliché qu'un voile insignifiant. Généralement, pour un échantillon donné, on faisait plusieurs clichés avec des temps de pose différents, car il existe souvent entre les différents points de la tache centrale de grandes différences d'intensité, et nous devons nous limiter pour les mesures

photométriques, à de faibles densités photographiques. De l'enregistrement microphotométrique on déduit l'angle de diffraction correspondant à différentes intensités, celle-ci étant proportionnelle à la densité photographique.

Nous allons maintenant passer en revue un certain nombre de mesures pour montrer comment les méthodes générales s'adaptent aux cas particuliers et quelles données ces expériences peuvent nous fournir.

**10. Etude de solutions colloïdales.** — *1° Corps à grosses molécules; ovalbumine* : Nous avons pris du blanc d'œuf sous une épaisseur de 1 mm. ; au centre du cliché on remarque une tache, d'intensité assez faible (temps de pose : 1 heure). En construisant la courbe ( $\log I, \epsilon^2$ ) on constate que les points se placent très bien sur une droite (fig. 11). De la pente de celle-ci : —  $1,0 \cdot 10^3$ , on tire la valeur du rayon de giration par la formule (13) :  $R = 20,3 \text{ \AA}$ .

Tel est le résultat immédiat que nous donne l'expérience. Si la molécule était sphérique, son rayon serait (formule 13 *bis*) 26,2  $\text{\AA}$  et son volume

74 000  $\text{\AA}^3$  : d'où, d'après la densité de l'albumine (1,3), la valeur de la masse moléculaire 58 500. Or, l'on sait que celle-ci est 34 500 [16]. Le nombre trop grand trouvé peut

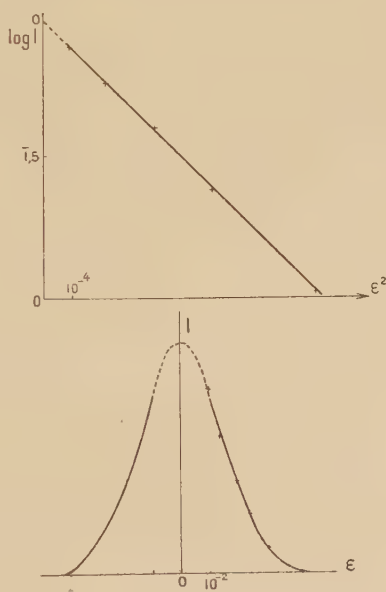


Fig. 11.

s'expliquer en admettant que la molécule a une forme différente de la sphère. Si, par exemple, nous la supposons en forme d'ellipsoïde allongé, le rapport des axes étant  $v$ , on peut calculer  $v$  d'après les deux données : la masse et le rayon de giration de la molécule. On trouve ainsi :  $v = 2,4$ . La molécule serait donc allongée, sa longueur étant deux fois et demie son diamètre. Ainsi, dans ce cas, nous avons déduit la forme de la molécule de la connaissance simultanée de la masse moléculaire et de la courbe de diffusion. Inversement, si nous avons connu la forme de la molécule (grâce à des données chimiques par exemple), nous aurions pu déterminer la masse moléculaire. Evidemment, étant donné que l'erreur relative sur celle-ci est triple de celle commise sur  $R$ , on ne peut s'attendre à obtenir mieux qu'une valeur approchée de la masse moléculaire, ce qui suffit d'ailleurs souvent. Par conséquent, nous voyons les services que peut rendre la méthode de la diffusion centrale dans l'étude de grosses molécules, surtout employée de concert avec d'autres méthodes physico-chimiques.

2° *Caoutchouc*. — L'échantillon était de la gomme aussi pure que possible. Une tache centrale, assez petite, et d'intensité faible, est visible sur le diagramme. Comme dans le cas précédent, nous tirons la valeur de  $R$  de la pente de la courbe :  $\log I, \epsilon^2$ . Nous trouvons ainsi  $R = 35 \text{ \AA}$ .

Il est intéressant de constater que la diffusion centrale a dans ce cas prouvé l'existence dans le caoutchouc de particules distinctes dont elle donne la grandeur.

3° *Argent colloïdal*. — Nous avons étudié une solution d'argent colloïdal commercial ; ces solutions ne sont jamais pures, mais étant donné le grand pouvoir diffusant de l'argent, les impuretés sont sans importance. Deux séries de clichés ont été faites, l'échantillon étant respectivement à 60 et 120 mm. de la pellicule. Nous avons utilisé des temps de pose de plus en plus courts (de 1 heure à 20 minutes) jusqu'à ce que la densité au centre ne soit pas trop forte. Les

deux courbes (fig. 12) représentent l'ensemble des mesures dans les systèmes de coordonnées suivants : I)  $\log I$  en fonction de  $\log \varepsilon$  ; II)  $\log I$  en fonction de  $\varepsilon^2$ . Un premier résultat est évident. La courbe II n'est pas une droite mais sa courbure s'accroît quand  $\varepsilon$  augmente. Par conséquent, les particules sont trop volumineuses pour que le centre de la courbe nous soit accessible. Les déterminations qu'on pourra faire ne seront pas aussi précises que dans les cas déjà étudiés. Néanmoins, on peut supposer que la courbe II

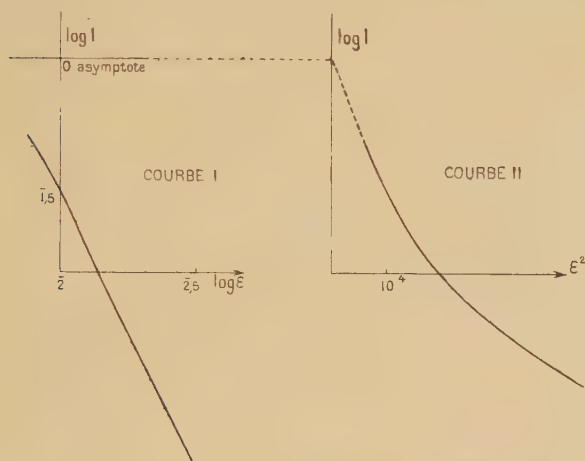


Fig. 12.

tend vers une droite dont la pente n'est pas très différente de celle de la tangente au début de la courbe expérimentale. On trouve ainsi un rayon de giration :  $R = 64 \text{ \AA}$ .

D'autre part, la comparaison de la courbe I avec le réseau des courbes théoriques (10) montre que celle-ci coïncide bien avec la courbe  $\nu = 1/4$ . La particule aurait donc la forme d'un ellipsoïde aplati, l'épaisseur n'étant que le quart du diamètre. De plus le diamètre déterminé à partir de la courbe I (§ 6) se trouve en bon accord avec celui qu'on peut

calculer à l'aide du rayon de giration (64 Å) et de la formule 19 (on trouve respectivement 120 et 105 Å). Mais remarquons qu'une autre hypothèse est possible : les particules seraient de forme ramassée mais de dimensions variées, les grosses particules ayant une influence prépondérante dans les parties centrales de la courbe et les particules de petite taille produisant une diffusion plus étendue.

Etant donné que dans ce cas l'influence mutuelle des particules peut être négligée, nous avons essayé d'appliquer la méthode du paragraphe 4 pour déduire le nombre d'électrons contenus dans une micelle de la comparaison de l'intensité diffusée à l'intensité incidente. Si l'échantillon contient  $M$  particules de  $p$  atomes d'argent de nombre atomique  $Z$ , la formule (11) donne pour l'intensité diffractée sous un angle nul :  $I = I_e M p^2 Z^2 = I_e p N Z^2$ , si  $N$  représente le nombre total d'atomes contenus dans l'échantillon. En réalité, les micelles d'argent baignent dans l'eau ; il faut donc remplacer  $Z$  par  $Z - Z'$ , où  $Z'$  représente le nombre d'électrons d'un volume d'eau égal au volume atomique de l'argent. D'autre part,  $I_e$  intensité diffractée par un électron à la distance  $2R$  placé dans un faisceau d'intensité  $I_0$  est  $I_e = \frac{e^2}{4R^2 m^2 c^4} I_0$ . On peut déterminer expérimentalement le rapport  $I/I_0$  en faisant un cliché de la tache de diffusion et en photographiant simultanément le faisceau direct convenablement affaibli par un absorbant (9 feuilles de nickel) ; la courbe II permet de trouver par extrapolation la valeur de l'intensité diffractée à l'angle 0. D'autre part, le nombre total d'atomes d'argent est déterminé par la mesure du poids d'argent par centimètre carré (dosage chimique) et par la surface du faisceau. C'est ainsi que l'on a trouvé :

$$N = 3,6 \cdot 10^{16} \quad \text{et} \quad \frac{I}{I_0} = 1,96 \cdot 10^{-3}$$

d'où :  $p = 4 \cdot 10^4$ , le poids de la micelle est donc  $7 \cdot 10^{-18}$  g.

Or, supposons la particule sphérique. Son rayon de gira-

tion étant  $64 \text{ \AA}$  (formule 13 *bis*) son volume est  $2,4 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$ , en admettant 10,5 comme densité de la micelle d'argent, on trouve un poids de  $25 \times 10^{-18} \text{ g}$ . La comparaison de ces deux résultats montre qu'ils sont du même ordre de grandeur et que le second est le plus grand, comme la théorie le prévoit (§ 14). En effet, si au lieu de la forme sphérique, on attribue à la particule la forme d'un ellipsoïde aplati de rapport  $1/4$ , ce qui nous a été suggéré par la forme de la courbe expérimentale, on trouve un poids bien inférieur :  $11 \times 10^{-18} \text{ g}$ . qui concorde bien avec  $7 \cdot 10^{-18}$  trouvé directement. Cet écart pourrait provenir de ce que la micelle d'argent contient d'autres atomes, qui augmentent son volume sans diffuser autant que l'argent.

4° *Argent colloïdal floclé*. — Dans la solution colloïdale, les micelles sont très éloignées les unes des autres, mais elles se rassemblent quand la solution floclé. Il était intéressant de comparer les diffusions centrales du floclat et de l'argent colloïdal en solution. On trouve que les courbes coïncident parfaitement. Nous sommes donc amenés à la conclusion qu'à l'état de solution et à l'état floclé les *particules élémentaires sont identiques*, et d'autre part que le rapprochement de ces particules n'a pas sensiblement modifié l'allure de la courbe, comme nous l'avions prévu par le calcul.

Ces quelques exemples montrent les applications de la méthode de la diffusion centrale à l'étude des solutions colloïdales : elle permet de caractériser par un nombre la grandeur moyenne de la micelle, mais c'est surtout dans l'étude des macromolécules (protéines, etc.) qu'on peut arriver à des résultats précis, quand toutes les particules sont identiques.

11. *Solides à structure finement divisée*. — Certains corps (catalyseurs ou adsorbants) sont constitués par de très fines particules plus ou moins agglomérées : c'est en effet leur

grande surface qui leur confère leurs propriétés particulières. L'étude de la diffusion centrale, donnant une mesure de la particule élémentaire, permet de classer les substances par taille de grain.

*Nickel Raney.* — Nous avons pris comme exemple ce nickel, utilisé à cause de son action catalytique plus énergique que le nickel réduit de Sabatier, qui se prépare en dissolvant dans la soude un alliage convenable nickel-alu-

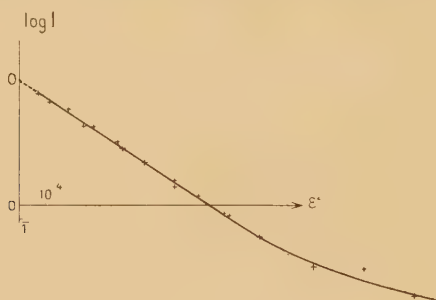


Fig. 13.

minium <sup>(1)</sup>. La tache centrale s'étendant environ jusqu'à un angle de 0,04 est très intense ; 10 minutes de pose suffisent à la faire apparaître, alors que la raie de Debye-Scherrer la plus intense, avec le même faisceau incident, n'apparaît qu'au bout d'une heure. La courbe ( $\log I, \varepsilon^2$ ) (fig. 13) est une droite sur presque toute sa longueur. De sa pente, on déduit le *rayon de giration* :  $R = 23 \text{ \AA}$ . D'autre part, nous avons comparé l'intensité diffractée à l'intensité incidente. La difficulté était de mesurer la masse de nickel touchée par le faisceau primaire, étant donné que l'échantillon n'était pas homogène. Nous y sommes arrivés par mesure d'absorption (I, § 9). Un calcul analogue à celui du paragraphe précédent donne

(<sup>1</sup>) L'échantillon nous a été donné par M. Piganiol [17].

pour la masse de la particule :  $1,2 \cdot 10^{-19}$  g. Le poids de la sphère de rayon de giration  $23 \text{ \AA}$  est  $9 \cdot 10^{-19}$  g.

L'écart entre ces deux valeurs peut tenir à plusieurs causes : les particules de nickel doivent avoir une forme irrégulière, ce qui doit diminuer leur masse et doivent être assez proches l'une de l'autre pour que leur influence mutuelle réduise l'intensité diffusée.

Nous avons étudié aussi certains absorbants (charbon actif, silicagel), ce sont les corps qui donnent la diffusion centrale la plus étendue que nous ayons constatée.

**12. Etude de divers charbons.** — Cette étude est intéressante, car la diffusion centrale permet de différencier très nettement des échantillons dont les diagrammes sont par

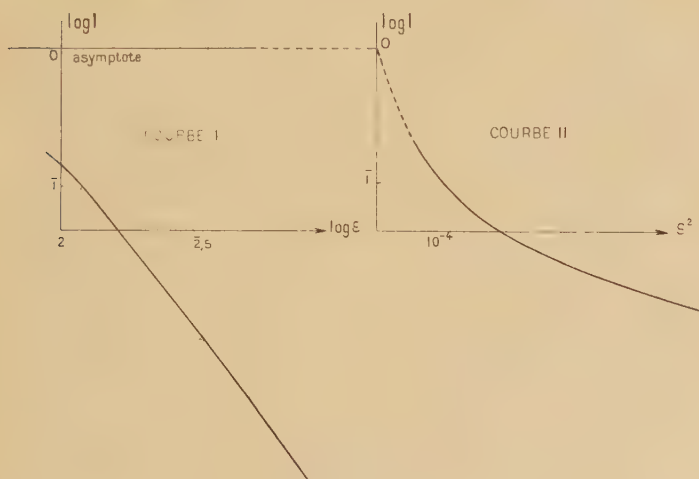


Fig. 14.

ailleurs assez semblables. De plus, nous montrerons que l'étude détaillée de la courbe de diffusion donne des indications sur la forme de la particule.

*Noir de fumée.* — Nous avons fait quatre clichés avec les temps de pose : 1<sup>h</sup> 20, 10, 3 minutes. Le noircissement de la tache ne diminue pas progressivement (cas du nickel), mais elle reste intense au centre et son rayon décroît ; donc la forme de la courbe d'intensité ne doit pas être la même dans les deux cas. Si l'on compare la courbe I ( $\text{Log } I, \text{Log } \varepsilon$ ) (fig. 14) aux courbes théoriques de la figure 10, on constate qu'elle est très inclinée et qu'elle pourrait *coïncider avec la fin d'une courbe comprise entre les courbes  $v = 1/10$  et  $v = 0$* . Donc la particule de noir de fumée doit être *très plate* ; la diffusion centrale est étendue, bien que le diamètre de la particule soit assez grand. La courbe ( $\text{Log } I, \varepsilon^2$ ) n'a pas de partie rectiligne et permet donc difficilement de calculer le rayon de giration R comme nous l'avons fait jusqu'ici. Nous avons utilisé la méthode suivante : Supposons connue l'intensité diffractée à l'angle 0 : d'une part, nous pouvons extrapoler la courbe II et déterminer ainsi le rayon de giration R ; d'autre part l'ordonnée de l'asymptote de la courbe I étant fixée, on détermine de façon précise la quantité à ajouter aux abscisses de celle-ci pour l'amener en coïncidence avec la courbe  $v = 1/10$  de la figure 10, c'est-à-dire, comme nous l'avons vu au paragraphe 5 <sup>(1)</sup>, la valeur de  $\text{Log } \frac{2\pi a}{\lambda}$  et la formule (19) permet de tirer du diamètre  $a$  de la particule une autre détermination de R : il faut donc choisir la valeur de l'intensité maxima de telle façon que ces deux nombres concordent. Nous avons été ainsi conduits à adopter comme image schématique de la particule moyenne un ellipsoïde de diamètre 220 Å et d'une dizaine d'angströms d'épaisseur. Le poids d'une telle particule serait  $5,1 \cdot 10^{-19}$  g. ; or, d'après les mesures d'intensité, on trouve  $2,5 \cdot 10^{-19}$  g. ; mais si l'on

(1) Comme les deux portions de courbes à comparer sont à peu près rectilignes, la connaissance de l'asymptote est nécessaire pour trouver la translation de façon précise.

tient compte de l'influence mutuelle des particules (§ 7) en mesurant le rapport de la densité de la poudre utilisée et du carbone graphite, on trouve  $4,2 \cdot 10^{-19}$  g., nombre qui concorde bien avec le premier. Notons de plus que la *forme de la particule de noir de fumée que nous venons de trouver est en bon accord avec celle que Warren avait déduite du diagramme de ce corps* [11].

Nous avons étudié d'autres variétés de carbone amorphe : la *diffusion au centre varie de l'une à l'autre* : c'est donc une partie importante du diagramme que l'on n'a pas le droit de négliger et qui est une *caractéristique de l'échantillon*.

Un résultat intéressant a été trouvé sur du graphite Acheson ; il donne une diffusion centrale très limitée ; la méthode décrite précédemment conduit à attribuer au cristallite élémentaire un diamètre de 400 Å et une épaisseur de 100 à 200 Å. Si, à partir de ces données, on calcule l'intensité diffractée, on trouve un résultat 100 fois plus grand que l'intensité mesurée. Mais ce désaccord s'explique aisément, puisque les particules sont tellement serrées que la densité du graphite Acheson est presque égale à celle du graphite cristallisé. Aussi l'intensité diffractée est-elle presque totalement détruite par interférence entre particules voisines.

**13. Diffraction par des particules orientées.** — S'il est délicat de déterminer la forme de particules dont l'orientation est quelconque (et l'on ne peut obtenir qu'une indication), on arrive au contraire simplement à des *résultats précis quand elles ont une orientation commune*.

Supposons un ensemble de particules en forme d'ellipsoïde de révolution allongé, placées dans un pinceau de rayons X normal à leur axe commun. Nous avons vu (§ 6) que l'intensité diffractée sous un angle  $\varepsilon$  dans un plan debout donné OX était  $I/I_e = N^2 \Phi^2 \left( \frac{2\pi h \varepsilon}{\lambda} \right)$  (fig. 8),  $h$  étant la distance OH de O à la tangente à l'ellipse méridienne, donc

si nous faisons tourner OX, les lignes d'égale intensité seront telles que  $\varepsilon h = \text{const.}$ , ce sont donc des ellipses semblables à l'ellipse (E) mais tournées de  $90^\circ$ . Or, ce cas est très important, car beaucoup de *cristallites dans des fibres* ont cette forme et cette disposition.

*Fibre de ramie.* — Nous avons pris comme exemple les cristallites de cellulose d'une fibre de ramie blanche. Le faisceau traversait un paquet de fibres orientées verticalement. Sur le cliché nous obtenons une tache horizontale et longue qui a exactement la hauteur de la trace du faisceau

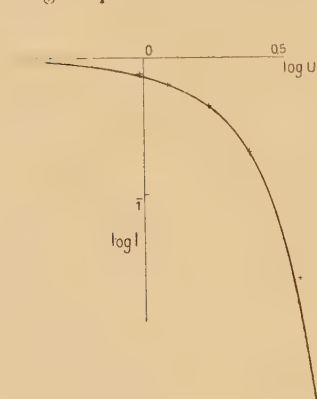


Fig. 15.

direct. Par conséquent, il n'y a pas d'élargissement sensible dans la direction de la fibre. Nous pouvons donc assimiler le cristallite de cellulose à un cylindre très long de petit rayon  $a$  : le calcul de l'intensité diffractée par une telle particule conduit à la formule :

$$I/I_e = N^2 \left[ \frac{2J_1(u)}{u} \right]^2$$

où  $u = \frac{2\pi \varepsilon a}{\lambda}$ , et  $J_1(u)$  est la fonction de Bessel du premier

ordre. La figure 15 représente la courbe théorique ainsi obtenue en coordonnées logarithmiques et les points de la courbe expérimentale. On voit qu'ils se placent bien sur la courbe; de plus, d'après la translation qu'il a fallu leur imposer, on trouve la valeur du rayon  $a = 15 \text{ \AA}$ . Nous aurions pu aussi à partir de la courbe ( $\text{Log } I, \varepsilon^2$ ) déterminer le rayon de giration du cristallite; mais dans ce cas de particules orientées, ce nombre correspond au *moment d'inertie par rapport à l'axe* et non par rapport au centre de gravité; les résultats concordent parfaitement.

Les cristallites de cellulose seraient donc des *cylindres de*

*diamètre 30 Å dont la longueur est certainement grande.* Il faudrait pour la déterminer faire des hypothèses sur la masse de cristallite.

**14. Conclusion.** — Dans le cas des corps cristallisés, il existe pour déterminer la taille des cristallites une méthode couramment utilisée [18] : la mesure de la largeur des raies de diffraction. La diffraction à l'angle 0 correspondant à l'indice 000, la méthode de la diffusion centrale apparaît comme un cas particulier de cette méthode ; mais en réalité elle est à la fois plus générale et plus précise, puisqu'elle s'applique aussi bien aux corps amorphes qu'aux micro-cristaux et d'autre part *l'existence de la diffusion centrale est caractéristique de l'état divisé de la matière* alors que d'autres causes peuvent provoquer un élargissement des raies (distorsion du réseau cristallin, variation de maille et aussi d'autre part la disposition géométrique de l'appareil). En outre, on a souvent signalé les difficultés d'une interprétation correcte des mesures de largeur de raies [19]. Néanmoins, nous avons vérifié dans le cas de l'argent colloïdal que les deux méthodes donnent des résultats du même ordre de grandeur.

En résumé, il est nécessaire, pour utiliser correctement la diffraction aux petits angles, de faire un enregistrement microphotométrique du cliché. La courbe d'intensité donne alors un nombre qui caractérise la grandeur de la particule : son *rayon de giration*. Dans certains cas, la comparaison de la courbe expérimentale avec des courbes tracées pour différentes formes de particule donne des indications sur sa forme. Quand nous avons pu faire des mesures absolues d'intensité, nous avons trouvé des nombres très voisins de ceux prévus théoriquement.

En somme, si la diffraction aux grands angles nous renseigne sur les relations d'un atome avec ses voisins immédiats (ordre à petite distance), au contraire la diffraction aux

petits angles nous révèle la structure d'un corps à une échelle beaucoup plus grande mais les détails qu'elle donne sont néanmoins de l'ordre du  $1/100$  du pouvoir séparateur maximum d'un microscope. Il est d'ailleurs probable qu'avec une longueur d'onde bien plus courte que celle que nous avons employée, par exemple  $0,1$  angström, on obtiendrait des résultats analogues à ceux que nous venons de décrire, mais concernant des particules dix fois plus petites, par exemple des ions ou des molécules de taille moyenne.

---

## TROISIÈME PARTIE

### ÉTUDE DES DIAGRAMMES DONNÉS PAR LES ALLIAGES ALUMINIUM-CUIVRE DURCIS.

Au cours d'une étude aux rayons X d'une série d'alliages aluminium-cuivre, nous avons rencontré des diagrammes d'un type nouveau où des anomalies de diffusion apparaissent aux petits angles. D'après le chapitre précédent, c'est l'indice de la présence dans l'alliage d'hétérogénéités assez localisées et précisément l'hypothèse que les atomes de cuivre se concentraient en certains points du réseau de la solution solide a été faite par de nombreux auteurs : les diagrammes que nous allons décrire lui fournissent une preuve directe. L'étude peut être poussée plus loin que dans les cas étudiés jusqu'ici, car tous les amas d'atomes ont la même orientation, ce qui rend leur forme facile à déterminer ; nous avons pu trouver aussi la disposition des atomes à l'intérieur des amas.

**1. Alliages étudiés.** — Les alliages ont été préparés et étudiés du point de vue métallographique par MM. Calvet et Jacquet [20]. Ils avaient tous la même composition (5,2 0/0 de cuivre). Les différents échantillons se distinguaient seulement par les traitements thermiques qu'ils avaient subis. Le métal brut de coulée est rendu homogène par laminage ; les petits échantillons découpés dans la tôle sont portés à 540° pendant 24 heures. A cette température, le cuivre est entièrement dissous dans l'aluminium ; l'alliage se trouve donc alors à l'état de solution solide homogène. L'échantillon est brusquement ramené à la température ordinaire (trempe). L'état homogène se conserve, mais il est hors d'équilibre,

car la solubilité du cuivre à basse température est très faible. L'alliage se modifie avec le temps, ses modifications dépendant de la température à laquelle on le porte. C'est le *vieillessement* ou encore *durcissement structural*, l'alliage mou après la trempe, devient progressivement plus dur. C'est d'ailleurs ce qui fait l'intérêt pratique de cette transformation (métallurgie du duralumin), aussi a-t-elle suscité de nombreuses études [25].

2. Diagramme des alliages durcis. — Plusieurs hypothèses ont été faites sur la modification de structure qui produit cette transformation des propriétés mécaniques. Certains avaient cru qu'elle était due à la précipitation d'un constituant étranger, mais il a été définitivement montré par la micrographie que cette hypothèse est tout au moins insuffisante. Par les rayons X, on n'avait pas trouvé de différences sensibles entre les diagrammes d'un alliage à l'état mou et à l'état dur. Seules des mesures d'intensité avaient conduit à des résultats d'ailleurs assez peu certains, le sens même des écarts prévus n'étant pas toujours vérifié [21]. Toutefois, dans un mémoire très récent et indépendant de notre travail, Preston [22] signale certaines des particularités que nous avons observées [23]. C'est l'emploi d'un rayonnement monochromatique qui nous a permis de mettre en évidence les caractères des diagrammes d'alliages durcis (*diagrammes à traînées*). Nous allons nous occuper uniquement des alliages donnant des diagrammes de ce type. Dans un autre recueil [24], nous donnons l'ensemble des descriptions des diagrammes des alliages traités à toutes températures et pour tous les temps de vieillissement <sup>(1)</sup>. Ici nous donnerons seulement une interprétation de cette diffusion anormale, les calculs théoriques et les expériences qui la confirment ainsi que les déterminations qu'on peut effectuer.

<sup>(1)</sup> On y trouvera aussi une bibliographie complète sur ce sujet.

## CHAPITRE PREMIER

### Les trainées centrales.

3. **Dispositif expérimental.** — Nous avons utilisé l'appareil décrit dans la première partie, la longueur d'onde du rayonnement primaire était soit  $\lambda = 1,537 \text{ \AA}$  ( $\text{CuK}\alpha$ ), soit  $\lambda = 0,710 \text{ \AA}$  ( $\text{MoK}\alpha$ ). Toutefois, le phénomène n'étant pas de révolution autour du faisceau primaire, nous avons fait les diagrammes sur une pellicule photographique plane perpendiculaire au faisceau et passant par le point de focalisation. La focalisation n'est bonne qu'au voisinage d'un diamètre horizontal; aussi avons-nous réduit les dimensions du faisceau, cet inconvénient ne nous a jamais gênés. En général, il subsiste, autour du centre, un léger voile, s'étendant jusqu'à quelques degrés. Sa suppression nous aurait amené à réduire l'ouverture du faisceau incident et à augmenter le temps de pose; ceci ne s'est pas révélé nécessaire.

Les diagrammes étant obtenus par transmission, l'échantillon d'aluminium devait avoir seulement  $1/10$  de millimètre environ d'épaisseur. La tôle primitive était d'abord sciée en long, de façon à l'amincir à quelques dixièmes de millimètre, mais il était évident que ce traitement brutal devait perturber les couches superficielles, aussi achevait-on l'amincissement par dissolution électrolytique suivant la technique indiquée par Jacquet [26]. Les échantillons étaient constitués par un agrégat de *gros cristaux* (dimensions de l'ordre du millimètre), si bien que le faisceau n'en touchait que quelques-uns, mais nous n'avons jamais eu de *monocristaux*.

4. *Description des diagrammes.* — Il y a d'abord des taches très intenses qui proviennent de réflexions sélectives sur des plans réticulaires convenablement orientés. Etant donné le faible nombre des cristaux touchés par le faisceau, ces taches sont rares ; d'autres taches moins intenses sont dues à la radiation de longueur d'onde  $\frac{\lambda}{2}$  qui accompagne toujours la radiation principale  $\lambda$ . Enfin certains échantillons renferment, en quantité plus ou moins notable, un précipité d'un composé d'aluminium et de cuivre (phase intermédiaire de Wassermann et Weerts) [27]. Ces cristaux, étant orientés par rapport au cristal d'aluminium dans lequel ils se trouvent, donnent aussi naissance à des taches distinctes. Ajoutons que nous n'avons pas mesuré la maille des cristaux de solution solide. Elle est certainement très voisine de celle de l'aluminium pur, mais d'une part, nous n'avons étudié que la diffusion aux petits angles, d'autre part les taches ne sont jamais assez nettes pour permettre des mesures précises.

*Les traînées.* — En plus de ces phénomènes de diffraction normaux, apparaissent des *traînées*. Nous avons ainsi désigné [28] des sortes de bandes passant par le centre du cliché dont la planche montre quelques reproductions. Pour un échantillon donné, leur nombre, leur direction et leur longueur varient suivant le point examiné et suivant l'orientation de l'échantillon. On peut donc penser que ce phénomène de diffraction doit être rapporté aux cristaux de l'alliage et qu'il est fonction de l'orientation du cristal par rapport au faisceau incident. En rapprochant un certain nombre de clichés pris de façon quelconque, on aura une vue générale sur les différents aspects que revêt une traînée suivant l'orientation du cristal qui la produit.

On observe les faits suivants :

1° certaines traînées sont symétriques par rapport au centre, ce sont les plus courtes ;

2° les autres sont dyssymétriques, longues d'un côté et courtes de l'autre ;

3° l'intensité n'est pas constante le long de la traînée ; pour celles qui ne sont pas trop longues, il y a minimum au milieu de la traînée entourée de deux maxima, l'un au centre du diagramme et l'autre à l'extrémité de la traînée. Pour les plus longues, l'intensité s'annule complètement au milieu, il ne reste plus qu'une tache allongée suivant le rayon dans le prolongement d'une tache semblable au centre du diagramme ;

4° l'intensité de la traînée diminue vite quand on s'éloigne du centre ; celle-ci n'est plus visible à une distance correspondant à un angle de diffraction d'à peu près  $35^\circ$  (pour  $\text{CuK}\alpha$ ), c'est-à-dire bien avant les premières taches dues au réseau cristallin de l'aluminium ;

5° la largeur des traînées est constante pour un échantillon donné, quelle que soit leur longueur ;

6° d'un échantillon à l'autre différant par le traitement thermique subi, l'aspect du diagramme n'est pas le même (voir la planche) ; ce qui caractérise la structure de l'échantillon, c'est la largeur de la traînée et la longueur des traînées symétriques ou bien encore la distance à laquelle elles se séparent en deux tronçons distincts ;

7° l'intensité de ces traînées est assez faible : il faut, pour obtenir un cliché normalement impressionné, une pose de l'ordre d'une heure, alors que quelques secondes suffisent à faire apparaître les taches intenses des cristaux.

Telles sont les caractéristiques de ces diagrammes d'alliages durcis ; nous verrons plus loin encore d'autres particularités du diagramme, inexplicables aussi par des phénomènes de diffraction ordinaires. Mais nous n'en avons pas besoin maintenant pour donner l'interprétation générale des traînées.

Les diagrammes à astérismes que donnent certains cristaux déformés ont un aspect un peu analogue, mais ces « astérismes » sont toujours dus au fond continu de la radiation. Nos traînées sont obtenues avec un rayonnement homo-

gène ; il s'agit donc d'un phénomène différent. Rapprochons ces résultats de ceux de la deuxième partie, en particulier nous avons vu, au paragraphe 13, qu'une tache ayant l'aspect d'une traînée symétrique pouvait être due à la diffraction par des bâtonnets verticaux ou des particules plates dont le plan contiendrait le rayon incident. Mais nous n'avons jamais encore rencontré de taches de diffusion centrale dyssymétriques. C'est précisément ce que l'hypothèse d'une particule plate va nous permettre d'expliquer. Nous ferons donc l'hypothèse suivante : *il existe au sein du cristal une série d'amas plans tous parallèles entre eux, répartis irrégulièrement, contenant des atomes différents de ceux du cristal*. Nous allons calculer la diffraction par un élément de plan pour les différentes orientations possibles du faisceau incident, et nous montrerons que l'on peut rendre compte ainsi des phénomènes observés. Puis nous vérifierons cette hypothèse par des expériences précises.

5. Intensité diffractée par un élément de plan. — Nous admettons qu'un élément de plan contient un nombre d'atomes proportionnel à sa surface (fig. 16) et nous

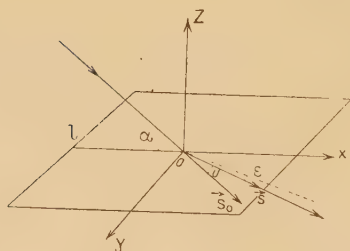


Fig. 16.

ferons le calcul dans un cas particulier très simple. Soit un carré d'arête  $l$  dont les côtés sont parallèles aux axes de coordonnées, soit  $N$  le nombre d'atomes diffusant de facteur de structure  $f$  contenus dans ce plan ; le rayon incident est

dans le plan  $XOZ$  et le rayon diffusé est voisin de ce plan. Si  $\alpha$  est l'angle d'incidence et  $u$  l'angle de diffusion, l'amplitude totale diffusée sera (II, § 3) :

$$A/A_e = f \int \int_{\text{s}} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} [x(\cos \alpha - \cos(u - \alpha)) - y\varepsilon]} dx dy$$

d'où :

$$I/I_e = N^2 f^2 \frac{\sin^2 \frac{2\pi/B}{\lambda}}{\left(\frac{2\pi/B}{\lambda}\right)^2} \times \frac{\sin^2 \frac{2\pi/\varepsilon}{\lambda}}{\left(\frac{2\pi/\varepsilon}{\lambda}\right)^2} \quad (20)$$

où :

$$B = \sin \frac{u}{2} \sin \left( \frac{u}{2} - \alpha \right).$$

Par conséquent, l'intensité n'est notable qu'au voisinage immédiat du plan d'incidence, la largeur de la tache obtenue étant de l'ordre de  $\varepsilon = \frac{\lambda}{l}$ . D'autre part, B s'annule pour  $u = 0$  et  $u = 2\alpha$ , il y a donc deux maxima égaux, l'un au centre et l'autre pour la direction des rayons réfléchis par le plan. Si  $\alpha = 0$  l'intensité se répartit symétriquement par rapport au centre et s'anulera pour :

$$2 \sin^2 \frac{u_0}{2} \frac{l}{\lambda} = 1, \text{ c'est-à-dire } u_0 = \sqrt{\frac{2\lambda}{l}}.$$

Prenons  $l/\lambda = 100$ , on trouve :

$$u_0 = 9 \text{ grades}$$

et :

$$\varepsilon = 0,6 \text{ grade.}$$

Donc, la tache aura la forme d'une traînée longue et étroite. Quand  $\alpha$  est différent de 0, l'intensité est symétrique par rapport à l'angle  $u = \alpha$ . La traînée s'allonge donc d'un côté. Quand  $\alpha$  est petit, l'intensité ne s'annule pas entre les maxima, elle s'annule seulement à partir d'un angle  $\alpha$  tel que :  $2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} \frac{l}{\lambda} = 1$  (c'est-à-dire  $\alpha = 9\gamma$  dans le cas particulier choisi). Et quand  $\alpha$  croît, les deux maxima sont séparés

et deviennent de plus en plus étroits. La figure 17 donne les courbes d'intensité représentées par la fonction (20) dans le cas où  $\lambda/l = 1/100$ , pour différentes valeurs de  $\alpha$ .

La longueur de la traînée étant de l'ordre de  $\sqrt{\frac{2\lambda}{l}}$ , les dimensions du plan diffractant peuvent être grandes mal-

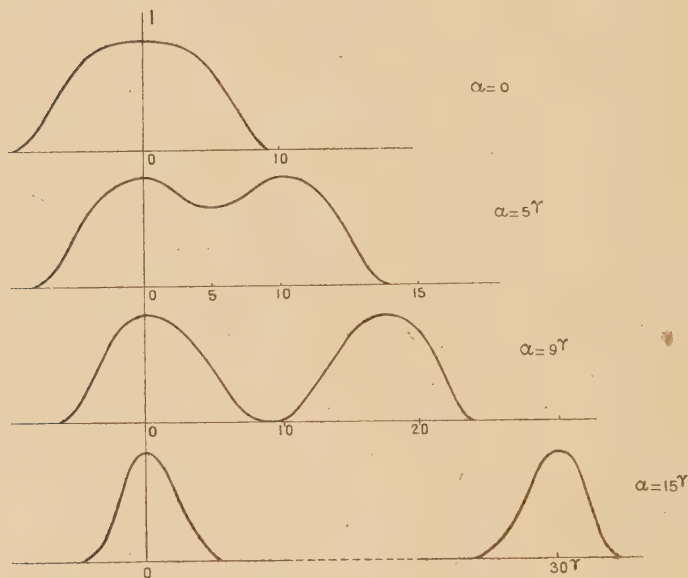


Fig. 17.

gré l'étendue des traînées observées; l'intensité diffractée étant proportionnelle au carré du nombre d'atomes, on comprend qu'elle puisse être d'un ordre de grandeur observable. D'ailleurs si les amas sont parallèles entre eux et répartis irrégulièrement, l'intensité totale est la somme des intensités diffractées par chacun d'eux.

6. **Décroissance de l'intensité.** — On voit immédiatement que les courbes de la figure 20 rendent compte de l'allure de l'intensité dans les traînées. Cependant sur les courbes théoriques, l'intensité du maximum est constante, quelle que soit sa distance à l'origine, alors que, d'après l'expérience, elle décroît rapidement. Certes, le facteur de structure de l'atome diminue avec l'angle de diffusion, mais sa décroissance n'est pas assez rapide pour rendre compte des données expérimentales. Mais on peut admettre que l'amas a une certaine épaisseur. En effet, si nous supposons les atomes répartis uniformément sur une hauteur  $h$ , l'amplitude diffractée devient, pour le même cas de figure que précédemment :

$$A/A_e = \int \int \int_{(s)} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} [x(\cos \alpha - \cos(u - \alpha)) + y\varepsilon + z(\sin \alpha + \sin(u - \alpha))]} dx dy dz$$

et l'intensité donnée par la formule (20) doit être multipliée par le facteur :

$$\frac{\sin^2 \frac{2\pi h B_1}{\lambda}}{\left( \frac{2\pi h B_1}{\lambda} \right)^2} \quad (21)$$

où :

$$B_1 = \sin \frac{u}{2} \cos \left( \alpha - \frac{u}{2} \right);$$

par exemple, le maximum de la traînée pour  $u = 2\alpha$  sera donné par :

$$I/I_e = N^2 f^2 \frac{\sin^2 \frac{2\pi h \sin \alpha}{\lambda}}{\left( \frac{2\pi h \sin \alpha}{\lambda} \right)^2}$$

pour  $h = 2A$ , il serait réduit au 1/10 pour  $u = 40^\circ$ .

Ainsi même pour une épaisseur très faible, l'intensité décroît rapidement avec l'angle de diffusion. Donc les diffractions anormales sont localisées au centre du dia-

gramme et d'autre part les amas doivent être formés de très peu de couches d'atomes.

**7. Orientation des amas par rapport au cristal.** — Il est naturel de penser qu'une série de tels amas plans a une orientation bien déterminée par rapport au cristal. C'est en effet ce que prouve l'observation suivante. Nous savons que le rayonnement primaire utilisé comporte une certaine proportion de radiation de longueur d'onde moitié à laquelle correspondent des taches dues aux cristaux de solution solide. Or, si le maximum d'une traînée est précisément à la même distance du centre du diagramme qu'une tache 200, on voit se superposer au maximum la tache due à la réflexion cristalline. C'est-à-dire qu'il y a simultanément réflexion sur les plans 200 et sur les plans des amas. *Les amas sont donc parallèles à une face du cube du cristal d'aluminium.* D'autre part la tache cristalline est bien plus intense que le maximum de la traînée, ce qui prouve, puisque la radiation  $\lambda/2$  est en faible proportion (1/500) que l'intensité maxima des traînées n'atteint pas le millième de celle d'une réflexion cristalline.

**8. Expériences de vérification.** — L'expérience essentielle consiste à faire tourner le cristal, donc le plan de l'amas, de façon à voir successivement les différents aspects de la traînée prévus d'après les courbes (20). D'autre part, nous pourrions en déduire la taille moyenne des amas et caractériser ainsi la structure d'un alliage ayant subi un traitement donné.

L'expérience a été réalisée de la façon suivante : l'échantillon étant normal au faisceau, on fait un premier diagramme sur lequel apparaissent des traînées, puis on tourne l'échantillon dans son plan, pour amener l'une des traînées à être horizontale. Elle correspond donc à un amas plan vertical. On peut alors, par rotation de l'échantillon autour d'un

axe vertical, faire tourner le plan d'un angle connu. La série de mesures la plus aisée et la plus complète a été effectuée sur un alliage durci par chauffage à  $100^{\circ}$  pendant 16 jours. Pour comparer l'intensité des trainées pour 2 positions dif-

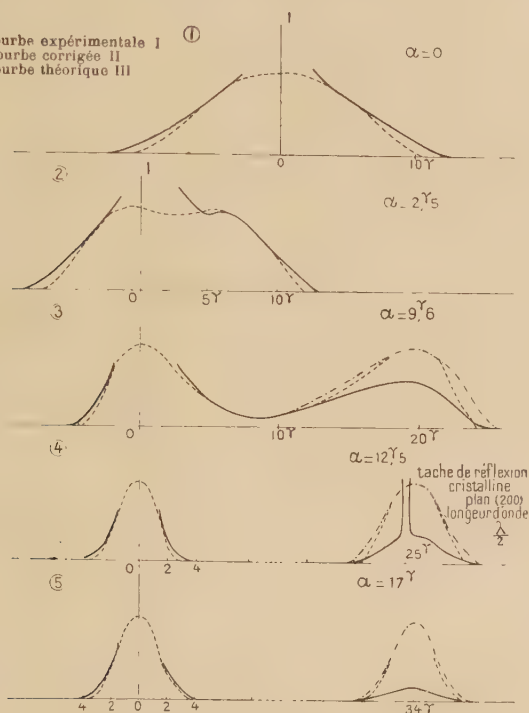


Fig. 18.

férentes de l'échantillon, le faisceau direct était photographié simultanément. On peut ainsi ramener les diagrammes à une même intensité du faisceau direct d'une part et d'autre part comparer l'intensité diffractée à l'intensité incidente. Les courbes obtenues d'après l'enregistrement microphotométrique sont représentées dans la figure 18. Appelons  $\alpha$

l'angle dont tourne l'échantillon à partir de la position où la traînée est symétrique : on vérifie les faits suivants :

1° le maximum de la traînée correspond à un angle égal à  $2\alpha$  ;

2° quand  $\alpha = 24^\circ 7'$  (angle de Bragg pour les plans 200 du cristal d'aluminium ( $\lambda = 1,537 \text{ \AA}$ )) il apparaît une tache très intense de réflexion cristalline ;

3° enfin, si l'on continue la rotation, on observe d'autres phénomènes qui seront décrits au paragraphe 13.

Pour comparer les courbes expérimentales aux courbes théoriques (fig. 17) il faut d'abord tenir compte de la décroissance du facteur de structure (donné par les tables), ensuite de l'épaisseur moyenne des amas, c'est-à-dire que l'on cherche un nombre  $h$  tel que les intensités du maximum de chaque courbe divisé par le facteur de la formule 21 donnent un nombre constant : on trouve ainsi  $h = 2 \text{ \AA}$  et les courbes corrigées sont les courbes II (fig. 18). L'épaisseur  $h$  trouvée indique que les amas doivent être en majeure partie formés d'une à deux couches d'atomes.

On constate que les courbes II sont très analogues aux courbes théoriques, nous cherchons alors le nombre  $l$  tel que la coïncidence soit la meilleure possible ; on trouve ainsi  $l = 85 \text{ \AA}$  (les courbes III sont les courbes théoriques pour cette valeur de  $l$ ) ; les courbes expérimentales sont plus étalées, ce qui s'explique ou par la présence de différentes grandeurs d'amas ou par leur forme différente du carré pour lequel la formule 20 s'applique.

D'après la formule 20, on prévoit une largeur angulaire des traînées de l'ordre de  $\frac{2\lambda}{l}$ , ce qui donne à une distance de 60 mm. pour  $l = 85 \text{ \AA}$  la valeur de 2 mm. *C'est en effet la valeur mesurée.*

*Valeur de l'intensité diffusée.* — Soit dans le cristal M amas de N atomes chacun, l'intensité diffractée maxima est :

$$I = I_e M N^2 f^2 = I_0 \frac{e^4}{(2R)^2 m^2 c^4} \cdot P N f^2$$

où  $P$  désigne le nombre total des atomes de cuivre rassemblés dans les amas et  $I_0$  l'intensité incidente ; le facteur de structure  $f$  est égal à la différence  $F_{Cu} - F_{Al}$ . La mesure est analogue à celle du paragraphe 10 (2<sup>e</sup> partie) mais dans ce cas nous ne connaissons pas la masse du cristal utile. Nous allons donc chercher précisément le volume de ce cristal à partir de la valeur de l'intensité diffractée et vérifier que la valeur trouvée est admissible. Nous verrons plus loin que les atomes de cuivre sont disposés dans les amas comme ceux d'aluminium dans un plan du cristal 100, c'est-à-dire qu'il y en a 2 par carré de  $4,04 \text{ \AA}$  de côté ; la dimension moyenne des amas étant  $(85 \text{ \AA})^2$ , on trouve un nombre d'atomes  $N = 900$ . De la valeur  $I/I_0 = 0,49 \cdot 10^{-5}$ , on tire alors  $P = 1,0 \cdot 10^{16}$ . La proportion d'atomes de cuivre dans l'alliage est de 2,1 0/0 ; si tous ces atomes étaient rassemblés, le cristal devrait contenir  $5 \cdot 10^{17}$  atomes d'aluminium, c'est-à-dire avoir un volume de  $0 \text{ mm}^3 008$ , ce nombre étant très probablement trop petit, car il est vraisemblable qu'une certaine proportion seulement des atomes de cuivre est séparée. D'autre part, dans l'expérience, le volume de l'échantillon touché par le faisceau est  $0 \text{ mm}^3 08$  et comme en moyenne 4 ou 5 cristaux sont touchés par le faisceau, le volume du cristal utile serait de l'ordre de  $0 \text{ mm}^3 02$ . La concordance des deux résultats est très satisfaisante ; bien que très approximatif, ce calcul prouve que *notre hypothèse rend compte quantitativement aussi bien que qualitativement des phénomènes de diffraction observés.*

### 9. Grandeur des amas suivant le traitement thermique. —

Une expérience analogue a été faite sur un alliage traité 2 heures à  $200^\circ$  les trainées étaient moins longues et plus étroites. La valeur trouvée pour  $l$  est dans ce cas de  $600 \text{ \AA}$  et l'épaisseur moyenne doit être de plusieurs couches d'atomes.

Mais sans qu'il soit nécessaire de faire une expérience longue et compliquée, il suffit de *mesurer sur les diagram-*

mes la longueur des trainées symétriques, et la formule :

$u_0 = \sqrt{\frac{2\lambda}{t}}$  donne l'ordre de grandeur du diamètre des amas.

C'est ainsi qu'a été dressé le tableau suivant qui montre l'évolution des amas avec le traitement thermique :

| Tempé-<br>rature<br>du revenu | 25°                                                                       | 100°                                      | 150°                                                                            | 200°                                                                            | 250°                |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Temps<br>de revenu            | 2 heures :<br>trainées<br>invisibles<br><br>quelques<br>jours<br>à 1 mois | 10 min.<br>60 A°<br><br>16 jours<br>85 A° | 10 min<br>75 A°<br>20 min.<br>200 A°<br>50 min.<br>250 A°<br>16 jours<br>800 A° | 2 heures<br>600 A°<br>puis<br>trainées<br>courtes<br>et très<br>peu<br>intenses | plus de<br>trainées |

On voit que pour les températures basses, les amas sont très petits, quel que soit le temps d'évolution de l'échantillon ; ils se forment d'autant plus rapidement et sont d'autant plus étendus que la température est plus élevée. Quand ces rassemblements d'atomes deviennent plus considérables les atomes ne restent pas dans un plan unique. Par suite des interférences entre les diverses couches, les amas sont moins visibles. Enfin il arrive un moment où un arrangement des atomes plus stable a tendance à se produire. Les atomes de cuivre et d'aluminium forment alors un réseau cristallin dans l'espace ; c'est la phase intermédiaire de Wassermann [27] orientée par rapport au cristal où elle est incluse. Ce n'est que pour des traitements plus énergiques (température supérieure à 250°) que se forme le précipité  $\text{Al}^2\text{Cu}$ , sous forme de cristaux ayant une individualité bien marquée et ne conservant plus une orientation définie par rapport au cristal de solution solide.

Quant au durcissement, il serait provoqué précisément

par la présence dans le cristal de ces petits plans d'atomes de cuivre qui le sillonnent et s'entrecroisent puisqu'ils sont parallèles aux 3 couples de faces du cube. Toutefois l'alliage est déjà dur (par exemple par vieillissement à  $25^{\circ}$ ) alors que les rayons X ne donnent encore qu'une indication vague de la présence d'amas. En effet, les propriétés mécaniques doivent dépendre plutôt du nombre de ces hétérogénéités, tandis que l'intensité diffusée est proportionnelle au carré de la surface de chacun des amas et doit donc être très faible au début du phénomène.

---

## CHAPITRE II

### Structure des amas.

10. Comment sont constitués les amas plans d'atomes de cuivre que nous a révélés la diffusion anormale aux petits angles? On peut faire l'hypothèse simple que certains plans 100 du cristal de solution solide s'enrichissent en cuivre par places, sans qu'il en résulte de graves perturbations du réseau : dans ce cas, les atomes de cuivre seraient aux nœuds d'un réseau plan de maille égale à celle de la solution solide et du type « carré centré ». Nous allons montrer que l'on doit adopter cette hypothèse pour rendre compte de particularités des diagrammes à traînées que nous n'avons pas encore décrites.

En effet, on remarque, partant des taches de diffraction dues aux cristaux de petites traînées d'intensité faible. Elles sont dirigées suivant le rayon joignant la tache au centre du cliché et, perpendiculairement à ce rayon ou encore elles peuvent être obliques. Sur les diagrammes obtenus avec la raie  $\text{CuK}\alpha$ , ces phénomènes sont visibles seulement sur les bords de la plaque. Aussi nous avons employé pour cette étude le rayonnement du molybdène qui donne les mêmes phénomènes pour des angles de diffraction environ deux fois plus petits <sup>(1)</sup>.

En outre, il apparaît des taches nettes d'intensité très faible qui ne peuvent être expliquées par des réflexions cristallines ordinaires. Nous allons montrer que ces phénomènes

<sup>(1)</sup> Ce sont ces traînées que Preston (*loc. cit.*) a observées, car n'employant pas de rayonnement monochromatique, il ne pouvait pas mettre en évidence les traînées centrales.

sont dus à la diffraction par des réseaux à deux dimensions, dont nous déterminerons la maille.

**11. Diffraction par un réseau à deux dimensions.** — Soit un réseau plan construit sur deux vecteurs perpendiculaires de longueur  $d$ ;  $\vec{a} = \vec{\alpha} d$  et  $\vec{b} = \vec{\beta} d$ . Les points du réseau étant définis par les vecteurs  $l\vec{a} + m\vec{b}$ ,  $l$  et  $m$  étant des entiers compris entre 0 et  $N$ ; soit un rayon incident de vecteur unitaire  $\vec{S}_0$  et un rayon diffusé représenté par  $\vec{S}$ . L'amplitude diffusée sera égale à la somme :

$$A/A_e = f \sum_{l=0}^{l=N} \sum_{m=0}^{m=N} e^{-\frac{2i\pi}{\lambda} (l\vec{a} + m\vec{b}) (\vec{S} - \vec{S}_0)}$$

et l'intensité sera :

$$I/I_e = f^2 \frac{\sin^2 \frac{N\pi \vec{a}(\vec{S} - \vec{S}_0)}{\lambda}}{\sin^2 \frac{\pi \vec{a}(\vec{S} - \vec{S}_0)}{\lambda}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{N\pi \vec{b}(\vec{S} - \vec{S}_0)}{\lambda}}{\sin^2 \frac{\pi \vec{b}(\vec{S} - \vec{S}_0)}{\lambda}}$$

intensité très voisine de 0 sauf si :

$$\text{et } \vec{a}(\vec{S} - \vec{S}_0) = h\lambda$$

$$\vec{b}(\vec{S} - \vec{S}_0) = k\lambda$$

soit  $\vec{\gamma}$  un vecteur unitaire perpendiculaire à  $\vec{\alpha}$  et  $\vec{\beta}$ . Posons :

$$\vec{S} - \vec{S}_0 = l_1 \vec{\alpha} + m_1 \vec{\beta} + n_1 \vec{\gamma}.$$

On obtient donc les deux conditions :

$$l_1 = h \frac{\lambda}{d} \quad m_1 = k \frac{\lambda}{d} \quad (22)$$

$h$  et  $k$  étant des entiers, de plus, comme nous considérons un réseau centré, une tache sur deux disparaît et on montre que les taches qui restent sont celles pour lesquelles  $h$  et  $k$  sont tous deux pairs ou tous deux impairs. On peut inter-

préter la condition (22) en disant que la projection de  $\vec{S} - \vec{S}_0$  sur le plan du réseau doit coïncider avec un des points du réseau réciproque du réseau plan donné de maille  $\lambda/d$ . Donc, *à tout rayon incident correspondra un certain nombre de taches de diffraction*. Nous nous servirons souvent de la construction suivante : soit une sphère de rayon 1 et le point  $S_0$  qui définit le vecteur incident. A partir de ce point,

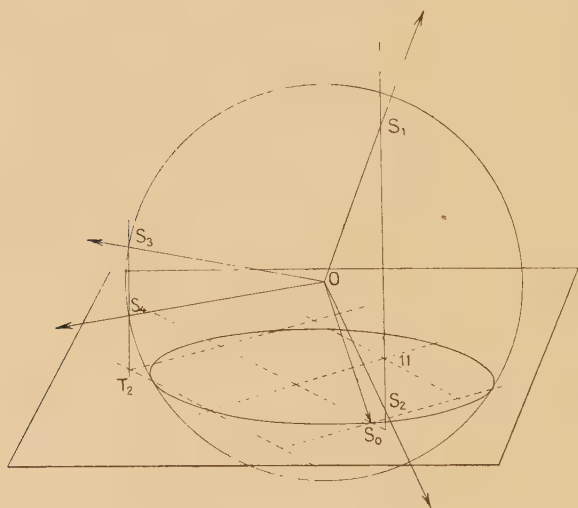


Fig. 19.

on trace le réseau réciproque du réseau donné; par les points ainsi obtenus on mène les perpendiculaires au plan du réseau : l'intersection de ces droites avec la sphère définit les rayons diffractés.

*Forme des taches de diffraction.* — En réalité, comme N est assez petit, il faut remplacer les points du réseau réciproque par une très petite aire qui les entoure. Pour tout vecteur  $\vec{S}$  tel que  $\vec{S} - \vec{S}_0$  se projette dans cette petite aire, l'intensité diffractée sera appréciable. En général, il corres-

pond sur la sphère une aire également très petite (points  $S_1$  et  $S_2$ , fig. 19). Les rayons sont donc contenus dans un cône très étroit. Toutefois si la droite est tangente à la sphère ou voisine du plan tangent, cette aire peut considérablement s'allonger, les rayons étant répartis dans un plan perpendiculaire au plan du réseau ( $S_3$  et  $S_4$ ). En particulier, si le plan du réseau passe par le faisceau incident ou fait un petit angle avec lui, c'est le cas pour la droite qui correspond au point d'ordre 00. Nous retrouvons ainsi *les traînées centrales provenant des réflexions sur le plan de l'amas*. Mais on voit qu'à cause de la disposition régulière des atomes dans le plan de l'amas, les mêmes phénomènes se reproduiront à partir d'un point pour lequel la différence de marche entre deux atomes voisins est voisine de  $n\lambda$  au lieu d'être voisine de 0.

*Système de trois réseaux plans perpendiculaires.* — Comme les amas trouvés précédemment étaient parallèles aux trois faces du cube, il faut aussi considérer trois systèmes de réseaux plans respectivement parallèles aux trois faces du cube. La remarque essentielle est que *tout rayon diffracté par le cristal est aussi un rayon diffracté pour chacun des trois réseaux*. Donc quand un cristal est orienté de telle sorte qu'il peut réfléchir un rayon du faisceau incident, les rayons de direction voisine contenus dans ce faisceau vont donner autour de la tache intense des taches très voisines provenant de la diffraction par les réseaux plans; et dans certains cas, ces taches pourront devenir de *longues traînées* à cause de la faible dimension de ces réseaux. D'autre part, pour une position quelconque du cristal, chacun des trois réseaux plans donnent des *taches de diffraction* à des angles différents des *angles de réflexion sélective* par le cristal. On voit donc que notre hypothèse permet d'expliquer les deux groupes de faits que nous avons observés sur les diagrammes en plus des traînées centrales. Nous allons étudier en détail quelques cas où, connaissant la position du cristal

par rapport au rayon incident, nous pouvons faire des vérifications précises.

**12. Diagrammes pour quelques orientations particulières du cristal.** — *Rayon incident parallèle à une arête du cube.* — Deux des réseaux  $R_2$  et  $R_3$  sont dans des plans contenant le rayon incident, ils vont donc produire deux traînées centrales symétriques  $T_2$  et  $T_3$  parallèles à deux arêtes du cube le troisième réseau est vu de face. La construction indiquée au

paragraphe 11 montre que sur une plaque normale au faisceau incident, les taches obtenues devront reproduire très sensiblement le réseau réciproque (fig. 20). D'une façon plus précise, l'angle que fait le rayon diffracté avec le rayon incident sera égal à  $\text{arc sin } \frac{d}{\lambda}$ ,  $d$  étant la distance des « alignements »

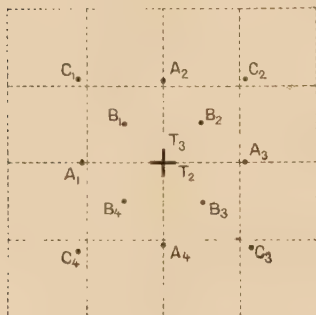


Fig. 20.

considérés dans le réseau plan.

*Vérification expérimentale.* — Nous nous sommes servis de l'échantillon chauffé 16 jours à 100°, car, dans un tel alliage, les amas, déjà assez grands, sont encore très peu épais. Pour l'orienter de façon que le rayon incident soit parallèle à une arête du cube d'un des cristaux, nous nous servons des traînées centrales, comme nous l'avons fait au paragraphe 8; nous avons déjà vu que l'on pouvait obtenir sur le diagramme une traînée horizontale symétrique, c'est-à-dire amener le rayon incident dans une des faces du cube : le même cristal doit alors donner une traînée verticale; c'est ce qu'on vérifie et, par rotation autour d'un axe horizontal perpendiculaire au faisceau, on peut rendre celle-ci symétrique : le rayon incident est alors parallèle à une arête.

L'échantillon étant ainsi réglé, une pose prolongée (4 heures) fait apparaître, outre les taches intenses des cristaux et les traînées, des taches nettes en grand nombre et on constate que, parmi elles, on en trouve 11 qui forment une figure semblable à la figure 20, dont les axes sont indiqués par les directions des deux traînées centrales perpendiculaires. Sur ces axes, on trouve des taches symétriques  $A_1$  et  $A_3$  (la tache  $A_4$  est cachée par le support du puits absorbant le faisceau direct) sur les diagonales 4 taches B et 4 taches plus lointaines C.

Nous mesurons la distance des deux taches symétriques. Pour étalonner le diagramme, nous avons mesuré la distance de taches 200 du cristal de solution solide, l'échantillon étant placé à la même distance.

|                      | Indices | Distances<br>mesurées<br>mm. | Maille<br>calculée<br>Å |
|----------------------|---------|------------------------------|-------------------------|
| Réseau de cristal. . | 200     | 41,7                         | 4,04                    |
| Réseaux plans :      |         |                              |                         |
| Taches A . . .       | 20      | 42,4                         | 4,03                    |
| Taches B . . .       | 11      | 29                           | 4,04                    |
| Taches C . . .       | 22      | 64,5                         | 4,05                    |

A la précision de nos mesures, *la maille du réseau plan est donc identique à celle du réseau cristallin*, ce qui vérifie notre hypothèse. Quant aux autres taches visibles sur le cliché, elles doivent provenir d'autres cristaux touchés par le faisceau direct. Nous allons maintenant étudier les traînées qui se produisent au voisinage des taches cristallines d'un cristal d'aluminium.

**13. Etude des figures de diffraction par les réseaux plans au voisinage de la tache de 200.** — De nombreux clichés montrent des traînées issues de l'une de ces taches. L'une d'entre elles, suivant le rayon, est dirigée vers les grands

angles, l'autre est perpendiculaire et s'étend de part et d'autre à une distance variable.

Soit un cristal dans lequel une arête du cube est verticale, le rayon incident étant dans le plan horizontal (plan  $R_3$ ), et l'angle  $\alpha$  de ce rayon avec le plan 100 vertical  $R_2$ , étant voisin de l'angle de Bragg pour ce plan :  $\varphi = 11,2^\circ$  pour  $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ . S'il est précisément égal à  $\varphi$ , les rayons diffractés par les

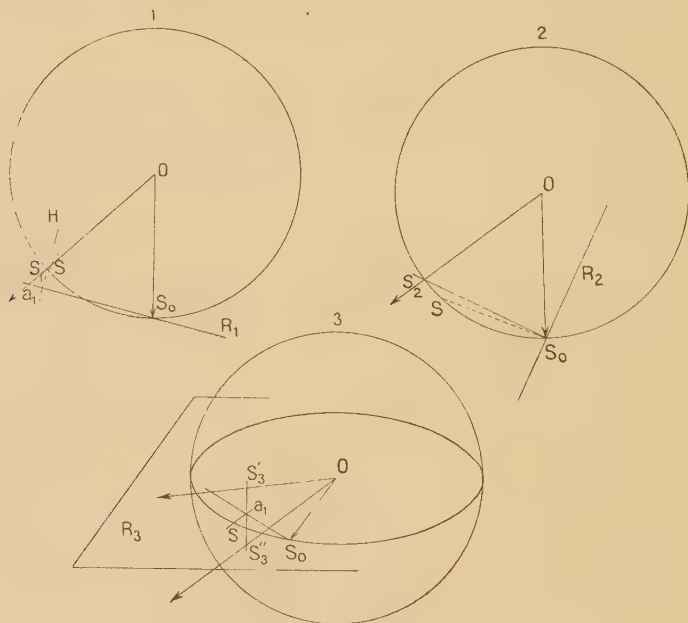


Fig. 21.

trois réseaux plans sont confondus avec OS (fig. 21). Nous allons étudier ce qu'ils deviennent pour des positions voisines du cristal, à l'aide de la construction géométrique du paragraphe 41.

1° Réseau  $R_1$  (fig. 21-1) : le rayon diffracté  $OS_1$  est donné par l'intersection avec la sphère de la droite  $a_1H$ , perpendiculaire à  $S_0a_1$ ,  $a_1$  étant un point d'indice  $(01)$  du réseau

réciroque de  $R_1$ , c'est-à-dire tel que  $S_0 a_1 = S_0 S$ ;  $OS_1$  restera donc constamment au voisinage immédiat du rayon  $OS$ .

2° Réseau  $R_2$  (fig. 21-2) : le rayon diffracté  $OS_2$  est dans ce cas simplement le rayon réfléchi par le plan  $R_2$ , c'est en somme la continuation de la traînée. Il doit donc tourner d'un angle double de l'angle de rotation du cristal.

3° Réseau  $R_3$  : les rayons diffractés seront donnés par l'intersection de la sphère et de la verticale de trace  $a_1$ , car  $a_1$  est aussi un point du réseau réciroque de  $R_3$ . Quand l'angle  $\alpha$  est plus petit que  $\varphi$ , le point  $a_1$  est en dehors de la sphère (fig. 21-3). Si l'angle  $\alpha$  est égal à  $\varphi$  la droite devient tangente. Enfin pour des angles plus grands, elle coupe la sphère en deux points symétriques d'où production de deux taches  $S'_3$  et  $S''_3$  dont l'écart vertical croît avec l'angle, mais dont la distance à  $OS$  suivant l'horizontale reste très faible.

De plus, comme la droite  $S'_3 S''_3$ , est très voisine de la tangente à la sphère, les taches  $S_3$  sont allongées en forme de traînées verticales. Ces traînées en s'éloignant du plan horizontal

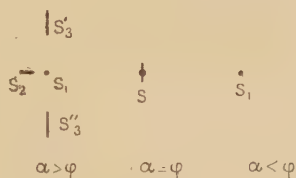


Fig. 22.

doivent devenir de plus en plus nettes puisque  $S'_3 S''_3$  coupe la sphère sous un angle croissant.

L'expérience confirme ces prévisions. En effet, l'échantillon étant réglé pour l'expérience du paragraphe 12, nous le faisons tourner d'un angle voisin de  $\varphi$  pour lequel se produirait la réflexion sélective. La figure 22 reproduit les aspects successivement obtenus. Pour  $\alpha < \varphi$  on voit seulement une tache faible pratiquement confondue avec  $S$ , pour  $\alpha = \varphi$  une grosse tache en  $S$  accompagnée d'une traînée verticale symétrique et courte. Quand l'angle croît cette traînée s'allonge puis se sépare en deux taches allongées verticalement qui s'écartent symétriquement de l'horizontale et sur l'horizontale on voit une tache nette en  $S_1$  et une tache

allongée  $S_2$  qui s'éloigne de  $S_1$  d'un angle double de l'angle de rotation de l'échantillon.

*Vérification numérique.* — Soit  $\varphi + \varepsilon$  l'angle du plan  $R_2$  avec le rayon incident. On trouve que l'angle de  $OS'_3$  avec l'horizontale est  $u = \sqrt{2\varepsilon \sin \varphi}$ , c'est-à-dire que, si la plaque est à une distance  $d$ , la distance des taches verticales est  $2h = \frac{2d\sqrt{2\varepsilon \sin \varphi}}{\cos 2\varphi}$ . Mais la distance des taches  $S_1S_2$  sur l'horizontale est :  $d[\operatorname{tg}(2\varphi + 2\varepsilon) - \operatorname{tg} 2\varphi]$ ; de la mesure de  $h$ , nous déduisons  $\varepsilon$  puis  $S_1S_2$ . Cette valeur calculée peut être alors comparée à la valeur mesurée. *Les nombres concordent très bien.*

| Clichés | $h$   | $\varepsilon$ | $S_1S_2$ calc. | $S_1S_2$ mesuré |
|---------|-------|---------------|----------------|-----------------|
| 1       | 0 mm. | 0 grad.       | 0 mm.          | 0 mm.           |
| 2       | 4     | 0,38          | 0,8            | 0,6             |
| 3       | 6     | 0,9           | 1,9            | 2               |
| 4       | 9,5   | 2,3           | 4,8            | 4,8             |
| 5       | 14    | 5             | 11,1           | 11,2            |

Mais à mesure que les taches s'éloignent, elles deviennent d'intensité plus faible. En effet, comme pour les traînées centrales, l'intensité doit décroître rapidement quand le vecteur  $\vec{S} - \vec{S}_0$  s'écarte du plan du réseau à cause de l'épaisseur de l'amas.

*Mais il y a un fait d'expérience dont ne rend pas compte la théorie, c'est la présence de la tache  $S_2$  sur l'horizontale pour des angles  $\alpha > \varphi$ .* En effet, cette tache produite par réflexion du faisceau sur le plan  $R_2$  n'est que la continuation des traînées centrales. Or, celles-ci, pour des angles d'incidence bien inférieurs à  $\varphi$ , ont déjà disparu, à cause de l'épaisseur de l'amas; aussi, bien que cette tache soit à la place prévue, pour  $\alpha > \varphi$ , il ne semble pas possible de l'attribuer à la diffraction par le réseau  $R_2$  puisqu'elle

n'apparaît pas pour  $\alpha < \varphi$  et d'ailleurs disparaît à peu près quand  $\alpha$  atteint  $\frac{3\varphi}{2}$ . Mais on pourrait proposer l'explication suivante : remplaçons dans le cristal tous les atomes de cuivre par des atomes d'aluminium sans changer la place d'aucun. D'après les hypothèses que nous avons faites, nous obtiendrions ainsi un cristal d'aluminium parfait. En réalité, comme les atomes de cuivre sont plus petits que ceux d'aluminium, il est vraisemblable que, dans ce cristal fictif, existent des distorsions, certains plans 100 étant à une distance plus petite que la moyenne. Ces distorsions peuvent provoquer des diffractions anormales, la tache 200 se prolongeant du côté des grands angles, c'est-à-dire des petites mailles <sup>(1)</sup>.

*Remarque* : les taches  $S_3$  et  $S'_3$  sont symétriques par rapport à l'horizontale parce que le rayon incident est dans le plan  $R_3$ ; s'il fait un petit angle avec ce plan, les traînées obtenues sont dyssymétriques et peuvent reproduire les aspects des traînées centrales.

**14. Autres expériences.** — L'échantillon étant réglé pour l'expérience précédente, on peut, par rotation autour de l'axe vertical, provoquer la réflexion des rayons incidents sur un plan vertical 110; il se produit aussi une traînée verticale d'un aspect analogue à celles qui viennent d'être décrites; dans ce cas aussi, les calculs se vérifient bien.

Mais certains clichés montrent à partir des taches 110 des traînées obliques sur le rayon qui joint la tache au centre et c'est toujours le cas pour les taches 111. En effet on obtient des traînées perpendiculaires dans le cas où le *plan du réseau produisant cette diffraction est normal au plan qui produit la réflexion cristalline*. Or, deux des faces du cube

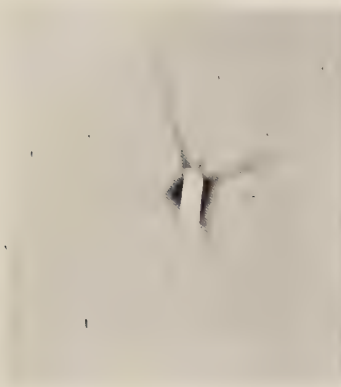
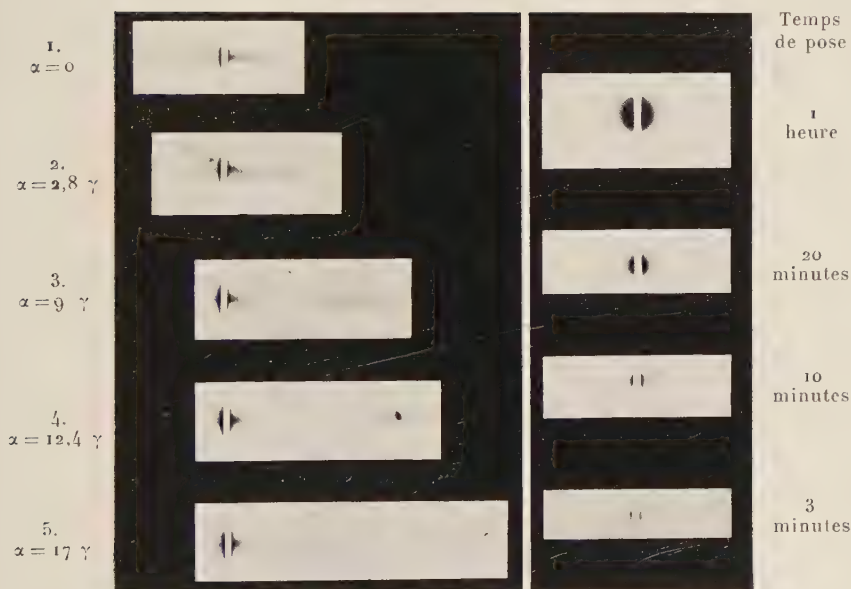
<sup>(1)</sup> Preston (*l. c.*) a aussi signalé cette particularité et il a montré dans un cas schématique que le calcul pouvait rendre compte de ces réflexions se produisant uniquement pour des angles plus grands que l'angle de Bragg.

font avec un plan 110 un angle de  $45^\circ$  et les trois font un angle de  $54^\circ 40'$  avec un plan 111; les traînées partant de ces taches sont alors obliques et la construction géométrique du § 11 permet de calculer l'angle qu'elles doivent faire : les vérifications expérimentales sont là encore très satisfaisantes.

**15. Conclusion.** — Les traînées centrales nous avaient révélé l'existence d'amas plans parallèles aux plans 100 du cristal; maintenant nous connaissons en plus la disposition des atomes de cuivre dans ces amas : la séparation du cuivre se fait donc par enrichissement en atomes de cuivre au sein d'un cristal de certains plans 100, les taches ainsi formées étant de faible diamètre (de 50 à 800 Å). Mais il est certain qu'il doit se produire aussi des distorsions du réseau : nous avons ainsi expliqué certains phénomènes (§ 13) et d'autre part nous avons observé que la réflexion sélective a lieu dans un angle bien plus grand que la normale.

Nous avons donc mis en évidence des figures de diffraction des rayons X par des réseaux à deux dimensions, analogues à celles que la diffraction électronique donne fréquemment [29]. Des constructions géométriques simples permettent de les prévoir; et toutes les expériences que nous avons faites, dont quelques-unes ont été rapidement décrites ci-dessus, aboutissent à d'excellentes vérifications tant qualitatives que quantitatives. Mais ce sont les traînées centrales qui constituent la particularité essentielle des diagrammes, car leur aspect permet de caractériser la structure d'un alliage par la taille des amas qu'il contient.

## Diagrammes à traînées.

Alliage après revenu  
de 1 minute à 1500Alliage après revenu  
de 50 heures à 1500

Variation de la traînée avec l'angle du rayon incident avec le plan 100 (On voit sur le cliché n° 4 la tache de réflexion cristalline sur les plans 200 se superposer à la traînée).

Diffusion centrale du noir de fumée pour différents temps de pose.



## CONCLUSION

Nous avons surtout étudié dans ce travail la diffraction des rayons X aux petits angles et nous avons montré que les diagrammes prolongés le plus près possible du centre fournissent des données d'une autre nature que le reste du diagramme. En effet, on peut ainsi déterminer la grandeur, la forme, l'orientation de grains de matière de l'ordre d'une dizaine à une centaine d'angströms (pour la longueur d'onde que nous avons utilisée) quelle que soit la disposition des atomes à l'intérieur du grain. C'est surtout à l'étude des macromolécules et des colloïdes que cette méthode pourra être appliquée avec fruit.

Ce sont aussi des phénomènes de diffraction aux petits angles qui nous ont révélé dans certains alliages des hétérogénéités de structure, que les autres méthodes de la métallographie avaient seulement fait soupçonner; le résultat est intéressant, non seulement du point de vue théorique, parce qu'il met en évidence un état intermédiaire entre la solution solide homogène et la précipitation d'un constituant cristallisé, mais aussi pour la métallurgie, car cet état se traduit par une amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage et lui confère un grand intérêt pratique.

Les résultats auxquels nous sommes arrivés dans ce travail montrent l'avantage des diagrammes de rayons X obtenus en rayonnement monochromatique. Comme, d'autre part, notre montage permet en outre de réduire les temps de pose et qu'il ne nécessite pas de réglage difficile, on est en droit d'espérer que le monochromateur pourra devenir d'un usage courant dans toutes les études de diffraction de rayons X et leur susciter de nouvelles applications,

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] WARREN. — *Phys. Rev.*, **45** (1934), 658.
  - [2] FANKUCHEN. — *Nature*, **139** (1937), 193.
  - [3] JOHANN. — *Zeit. f. Phys.*, **69** (1931), 185.
  - [4] CAUCHOIS. — *C. R.*, **198** (1932), 75.
  - [5] JOHANSSON. — *Zeit. f. Phys.*, **82** (1933), 507.
  - [6] GIBBS. — *Proc. Roy. Soc.*, **110** (1926), 443.
  - [7] MILES. — *Trans. Far. Soc.*, **31** (1935), 1452.
  - [8] COMPTON et ALLISON. — *X Rays in theory and experiment*,  
p. 117.
  - [9] DEBYE. — *Phys. Zeit.*, **28** (1927), 135.
  - [10] ZERNICKE et PRINS. — *Zeit. f. Phys.*, **41** (1927), 184.
  - [11] WARREN. — *Rev. of Chem. Phys.*, **2**, 551.
  - [12] WARREN. — *Phys. Rev.*, **49** (1936), 885.
  - [13] RAMAN. — *Nature*, **124** (1929), 53.
  - [14] KRISHNAMURTI. — *Ind. Journ. of Phys*, **5** (1930), 489.
  - [15] KRISHNAMURTI. — *Ind. Journ. of Phys.*, **5** (1930), 475.
  - [16] THOMAS. — *Manuel de biochimie*.
  - [17] DUPONT et PIGANOL. — *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
  - [18] LAUE — *Zeit. f. Krist.*, **64**, 115; BRILL. *Id.*, **68**, 387.  
SELJAKOW. *Zeit. f. Phys.*, **31**, 443.
  - [19] JONES. — *Proc. Roy. Soc.* **166** (1938), 16.
  - [20] CALVET, JACQUET et GUINIER. — *C. R.*, **206** (1938), 1972.
  - [21] HENGSTENBERG et MARK. — *Z. f. Metalkunde*, **23** (1931), 114.
  - [22] PRESTON. — *Proc. Roy. Soc.*, **167** (1938), 526.
  - [23] GUINIER. — *Nature*, **142** (1938), 569.
  - [24] CALVET, JACQUET et GUINIER. — *Journ. Inst. Metals* (sous  
presse).
  - [25] GAYLER. — *Journ Inst. Metals*, **60** (1937), 249.
  - [26] JACQUET. — *C. R.*, **205** (1937), 1232.
  - [27] WASSERMANN et WEERTS. — *Metalwirts.*, **14** (1935), 605.
  - [28] GUINIER. — *C. R.*, **206** (1938), 1641.
  - [29] KIKUCHI. — *Phys. Zeit.*, 1<sup>er</sup> sept. 1930.
-

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**L'effet Compton dans les cristaux.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 Janvier 1939.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

G. ROUSSY.

---

IMPRIMÉ PAR BARNÉOUD FRÈRES ET C<sup>ie</sup> A LAVAL (FRANCE)





